

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



**MODELIZACIÓN DE LA CINÉTICA DE
AUSTENIZACIÓN Y CRECIMIENTO DE GRANO
AUSTENÍTICO EN ACEROS FERRÍTICO-PERLÍTICOS**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR POR**

David Marcos San Martín Fernández

Bajo la dirección del Doctor:

Carlos García de Andrés

Madrid, 2004

ISBN: 978-84-669-1763-6

©David Marcos San Martín Fernández, 2003

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



**MODELIZACIÓN DE LA CINÉTICA DE AUSTENIZACIÓN
Y CRECIMIENTO DE GRANO AUSTENÍTICO EN CEROS
FERRÍTICO-PERLÍTICOS**

TESIS DOCTORAL

DAVID MARCOS SAN MARTÍN FERNÁNDEZ

Director:

Dr. Carlos García de Andrés

Investigador Científico del C.S.I.C.



DEPARTAMENTO DE METALURGIA FÍSICA

CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Madrid, Julio de 2003

A mis padres, Rafa y Pilar

A mi hermano, Alex

A mi compañera, Bego

Y A todos los amigos que me han
apoyado en los últimos años

La inspiración existe,
pero tiene que encontrarte trabajando

Pablo Picasso

La presente Memoria constituye la Tesis Doctoral de D. David Marcos San Martín Fernández, presentada en el Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Metalurgia Física del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), bajo la dirección del Dr. D. Carlos García de Andrés, Investigador Científico del CSIC.

AGRADECIMIENTOS

A continuación quiero agradecer a todos los que me han apoyado de alguna manera durante estos años de tesis.

En primer lugar, quiero expresar un especial y sincero agradecimiento al Dr. Carlos García de Andrés por todo el interés y atención que ha puesto en la realización de este trabajo de tesis y el continuo apoyo y motivación que he recibido de él durante estos años. Me gustaría dejar constancia aquí de la satisfacción que ha supuesto para mí, tanto a nivel personal como científico, pertenecer al grupo de Investigación que él formó y que dirige.

En un segundo y muy próximo lugar, quiero mostrar mi profundo agradecimiento al Dr. D. Carlos Capedvila Montes y a la Dra. Dña. Fracisca García Caballero por su continuo apoyo y ayuda en la realización de este trabajo. Sin ellos, estoy seguro de que la realización de este trabajo no hubiera sido posible. Espero y deseo poder seguir trabajando a su lado en el futuro dentro del Grupo de Investigación de Transformaciones de Fase en Estado Sólido de aceros (GITFES).

Quiero agradecer a mi Tutor, el Dr. D. Enrique Maciá Barber, Profesor Titular del Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas (UCM) por la dedicación que ha prestado a esta Tesis.

Al Dr. D. Manuel Morcillo Linares, Director del CENIM, por las facilidades que he recibido para realizar este trabajo en las instalaciones del mismo. Al Dr. D. Guillermo Caruana Velázquez y al Dr. D. José Luis González Carrasco, directores del Departamento de Metalurgia Física del CENIM durante el periodo de realización de esta Tesis, por toda la ayuda recibida para realizar este trabajo.

Mi agradecimiento al Dr. D. Víctor López Serrano por poner a mi disposición el laboratorio de Metalografía y Fotografía y ayudarme en todas las dudas que, sobre metalografía, me han surgido durante estos años. A D. Cecilio Martínez y D. Ramón Bartolomé por todas esas buenas fotografías. A D. Pablo González Aparicio por la ayuda prestada siempre que la he necesitado, ya fuera con los microscopios electrónicos o cualquier otro problema técnico.

Quería mostrar mi gratitud al Dr. Dña Luisa Fernanda Álvarez, a D. Norberto Santos Maganto (el abuelo) y, en especial, a D. Javier Vara Miñambres (el pollo), por todo el esfuerzo, apoyo y cariño que han mostrado hacia mí durante estos años, además de los muchos ensayos de dilatometría que ha realizado para que esta tesis saliera adelante. Para mí, más que compañeros de trabajo, son amigos.

También quiero agradecer a Machú, JP, Tommy y Andrea por el apoyo y buen ambiente que siempre han creado desde su llegada al grupo y por toda su ayuda siempre que la he necesitado.

A mi amigo Richy ("el Doctor"), una persona de una calidad humana y científica excepcional con la que he pasado los mejores momentos desde que estoy en el CENIM. Uno de los mejores amigos que tengo y que, probablemente, tendré.

Quería agradecer a mi amiga Marta su amistad, todos sus ánimos, su apoyo en los momentos malos y la gran cantidad de buenos momentos que hemos pasado en el CENIM.

A mis ex-compañeros del CENIM, Gerardo, Nacho y Alberto, con los que he pasado muy buenos ratos y a los que me une una gran amistad. Desde su marcha, el CENIM no ha vuelto a ser lo que era.

A Chus, con la que entré en el CENIM y a la que agradezco su apoyo, cariño e interés por ayudarme siempre que lo he necesitado.

Al Dr. Andy Howe y, especialmente, al Dr. Graham Thewlis, de Corus Group (Swinden Technology Centre, Rotherham, UK) por toda la ciencia metalúrgica que me ensañaron y el interés que mostraron porque mi estancia en Rotherham fuera lo más agradable posible.

A LA Dra. Dña. Paloma Adeva Ramos quería agradecerle todo el tiempo que ha invertido en mí y por darme todos esos buenos consejos sobre microscopía, especialmente los relacionados con el maravilloso mundo de las réplicas.

Al Dr. D. Iain Todd por todas esas buenas e interesantes conversaciones científicas y no científicas.

No quiero olvidarme de todos los buenos amigos que he hecho en el CENIM durante estos años (perdón si olvido a alguien): Belén, Pablo, Teresa P., Teresa G., Fernando, Mohamed, Carmen, Marian, Merche, Julián, Esther, Miriam, Jorge, Luis, Javier, Marta, Vicky...

A mis amigos y compañeros metalúrgicos Germán y Sonia, por los que siento un profundo cariño y amistad. A mis grandes amigos Pedro y Quique, a los que conozco desde ya casi ni me acuerdo y con los que he pasado algunos de los mejores momentos de mi vida (incluso mucho antes de la tesis).

A mis abuelos: Manolo y Rafa cuyos buenos consejos ya no tengo el placer de escuchar. A mis abuelas: Pilar y Cuqui, cuya presencia espero tener el placer de disfrutar por muchos años. A mis tíos: Mariely, Luis, Raúl, Cristina, Manolo, Pincha, Vicente, Esther, Javi y Mariloli; primos: Carlos, Javi, (Dani), María, Pablo, Inés, Natalia, Alberto, Astrid y Samuel.

Quería transmitir un especial cariño por mi papis políticos: M^a Carmen y Máximo que me cuidan como si fueran los míos. Y a mis guapísimas y majísimas cuñadas: Susana, Eva y Ana por las que siento un sincero afecto.

A mi hermano Alex y a mis papis, Rafa y Pilar, porque son lo que más quiero en este mundo. Sin su continuo apoyo y cariño no habría podido llegar hasta aquí.

Por último, quería acabar con un agradecimiento muy especial hacia mi compañera y amiga, Bego, por comprenderme y tener paciencia en todos esos momentos malos que han surgido durante el desarrollo de la tesis. Por su cariño y por su apoyo continuo durante todos estos años.

RESUMEN

Este trabajo de investigación se centra en el estudio y modelización de todos los procesos que tienen lugar durante el calentamiento continuo de un acero de bajo carbono, microaleado con Nb , con una microestructura inicial de ferrita + perlita. Se aborda en primer lugar el proceso específico de austenización ($\alpha + P \rightarrow \gamma$) en el que se propone un modelo cinético que, basado en cálculos termodinámicos y en la teoría de transformaciones de fase en estado sólido, predice la fracción de volumen de austenita formada durante el calentamiento continuo, a cada temperatura dentro del campo bifásico ($Ac_1 - Ac_3$) y para distintas velocidades de calentamiento.

En segundo lugar, en este trabajo se ha realizado la modelización del proceso de crecimiento de grano austenítico producido durante el calentamiento continuo a temperaturas superiores a Ac_3 . Este proceso, de enorme interés por su incidencia sobre la microestructura y propiedades obtenidas después del tratamiento térmico del acero, reviste una especial dificultad en los aceros microaleados, como el estudiado en este trabajo, donde la cinética de los procesos de disolución de compuestos intersticiales afecta directamente al propio crecimiento de grano austenítico.

Los dos modelos teóricos propuestos han sido validados experimentalmente, comprobándose que predicen, con una excelente aproximación, tanto la fracción de volumen de austenita formada como el tamaño de grano que alcanza dicha fase a una determinada temperatura durante un calentamiento del acero a velocidad conocida.

ÍNDICE

GLOSARIO DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	xii
1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1. UN POCO DE HISTORIA.....	3
1.2. ESTADO ACTUAL DEL TEMA.....	11
1.2.1. FORMACIÓN DE AUSTENITA	13
1.2.1.1. <i>La industria del automóvil. Aceros duales.....</i>	13
1.2.1.2. <i>Discriminación del proceso de austenización en la literatura científica.....</i>	14
1.2.1.3. <i>Revisión de la literatura científica.....</i>	17
1.2.2. CRECIMIENTO DE GRANO AUSTENÍTICO.....	20
1.2.2.1. <i>Importancia del tamaño de grano austenítico (TGA)</i>	20
1.2.2.2. <i>Revelado de las fronteras de grano austenítico</i>	21
1.2.2.3. <i>Revisión de la literatura científica.....</i>	22
1.3. MOTIVACIONES PARA REALIZAR ESTE TRABAJO.....	26
1.3.1. PROCESO DE AUSTENIZACIÓN	26
1.3.2. CRECIMIENTO DE GRANO AUSTENÍTICO	28
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	31
2.1. EQUIPOS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	33
2.1.1. DILATÓMETRO DE ALTA RESOLUCIÓN.....	33
2.1.1.1. <i>Descripción del equipo.....</i>	33
2.1.1.2. <i>Las muestras dilatométricas.....</i>	37
2.1.1.3. <i>Tratamientos térmicos.....</i>	37
2.1.1.3.2. <i>Cálculo de las temperaturas de transformación Ac_1 y Ac_3.....</i>	38
2.1.1.3.2. <i>Estudio de la evolución de la fracción de volumen de austenita, V_T^γ</i>	39
2.1.1.3.3. <i>Estudio del crecimiento de grano austenítico: revelado de las fronteras de grano, preparación de las muestras y tratamientos térmicos utilizados.....</i>	41
2.1.2. MICROSCOPIA ÓPTICA.....	46

2.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).....	46
2.1.3.1. Réplicas.....	47
2.1.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	50
2.1.5. METALOGRAFÍA CUANTITATIVA.....	50
2.1.5.1. Análisis de la austenita formada.....	51
2.1.5.1.1. Método dilatométrico.....	51
2.1.5.1.2. Método metalográfico usual.....	52
2.1.5.2. Análisis del tamaño de grano austenítico (TGA).....	53
2.1.5.3. Caracterización de la microestructura inicial.....	57
2.1.5.3.1. Fracción de volumen.....	58
2.1.5.3.2. Caracterización de la perlita: espaciado interlaminar, σ_0 , y superficie por unidad de volumen de colonia de perlita, $S_V^{P/P}$	58
2.1.6. CÁLCULO DE ERRORES.....	63
2.2. MATERIALES.....	65
3. LOS MODELOS.....	68
3.1. PROCESO DE AUSTENIZACIÓN. CONSIDERACIONES GENERALES.....	69
3.1.1. DIFUSIVIDAD DEL CARBONO EN LA AUSTENITA, D_C^γ	69
3.1.2. TRANSFORMACIÓN DE LA PERLITA EN AUSTENITA (P→ γ). BASES DEL MODELO...	72
3.1.2.1. Descripción Matemática de la transformación.....	73
3.1.2.1.1. Función de nucleación, \dot{N}	73
3.1.2.1.2. Función de crecimiento, G	77
3.1.2.1.3. Fracción de volumen de austenita formada desde la perlita	80
3.1.3. TRANSFORMACIÓN DE LA FERRITA EN AUSTENITA ($\alpha+\gamma'\rightarrow\gamma$). BASES DEL MODELO.....	87
3.1.3.1. Descripción matemática de la transformación.....	88
3.1.3.1.1. Crecimiento de un grano austenítico.....	88
3.1.3.1.2. Número de núcleos de austenita formados a partir de la perlita, N_V^0	98
3.1.3.1.3. Fracción de volumen de austenita formada desde la ferrita.....	100
3.1.4. FRACCIÓN DE VOLUMEN DE AUSTENITA FORMADA. ECUACIÓN GENERAL.....	105
3.1.5. TAMAÑO DE GRANO AUSTENÍTICO (TGA) EN LA TEMPERATURA A_{c3}	106
3.2. CRECIMIENTO DE GRANO AUSTENÍTICO. CONSIDERACIONES GENERALES..	108

3.1.2. MICROESTRUCTURA DE UNA FRONTERA DE GRANO.....	109
3.2.1.1. Fronteras de ángulo bajo.....	109
3.2.1.2. Fronteras de ángulo alto.....	110
3.2.1.3. Energía de las fronteras de grano.....	111
3.2.1.4. Segregación de soluto en las fronteras de grano.....	112
3.2.2. FACTORES CONSIDERADOS EN EL MODELO DE CRECIMIENTO DE GRANO.....	115
3.2.3. DESCRIPCIÓN MATEMÁTICA DEL CRECIMIENTO DE GRANO AUSTENÍTICO.....	118
3.2.3.1. Fuerza motriz para el crecimiento de grano, G_{CG}	119
3.2.3.2. Inhibición del crecimiento de grano por partículas de segunda fase, G_{ZP}	120
3.2.3.2.1. Fracción de volumen de las partículas de segunda fase, F_V	124
3.2.3.2.2. Tamaño de las partículas de segunda fase, r_p	132
3.2.3.3. Interacción soluto-frontera de grano. Influencia del Niobio, G_{AS}	137
3.2.3.4. Resumen general del modelo. Crecimiento de grano austenítico.....	146
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. VALIDACIÓN DE LOS MODELOS.....	150
4.1. FORMACIÓN DE AUSTENITA.....	151
4.1.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	151
4.1.1.1. Determinación de las temperaturas Ac_1 y Ac_3	151
4.1.1.2. Determinación por dilatometría de la fracción de volumen de austenita formada.....	154
4.1.1.3. Determinación por metalografía cuantitativa de la fracción de volumen de austenita formada	155
4.1.1.4. Comparación de la dilatometría frente a la metalografía cuantitativa como técnica para medir la fracción de volumen de austenita formada.....	159
4.1.2. VALIDACIÓN DEL MODELO.....	161
4.1.3. TAMAÑO DE GRANO EN LA TEMPERATURA Ac_3	170
4.2. EVOLUCIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO AUSTENÍTICO (TGA).....	171
4.2.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	171
4.2.1.1. Partículas de segunda fase.....	171
4.2.1.2. Tamaño de grano austenítico (TGA).....	174
4.2.2. VALIDACIÓN DEL MODELO.....	176
5. CONCLUSIONES.....	187

6. FUTUROS AVANCES.....	194
7. BIBLIOGRAFÍA.....	197
APÉNDICES.....	218
APÉNDICE A. MÉTODOS NUMÉRICOS.....	219
APROXIMACIÓN RACIONAL DE 4º GRADO DE HASTINGS.....	220
FÓRMULA DEL TRAPECIO.....	222
FÓRMULA DE <i>SIMPSON</i> PARA N PAR.....	223
MÉTODO DE <i>EULER</i>	224
MÉTODO DE <i>RUNGE-KUTTA</i>	227
APÉNDICE B. PROGRAMAS DE FORTRAN.....	229
CÁLCULO DE LA FRACCIÓN DE VOLUMEN DE AUSTENITA FORMADA A PARTIR DE PERLITA. CÁLCULO DEL NÚMERO DE NÚCLEOS FORMADOS.....	230
CÁLCULO DE LA FRACCIÓN DE VOLUMEN DE AUSTENITA FORMADA A PARTIR DE LA FERRITA. CÁLCULO DEL TAMAÑO DE GRANO AUSTENÍTICO EN LA TEMPERATURA A_{c_3}	236
CÁLCULO DEL TAMAÑO DE GRANO AUSTENÍTICO POR ENCIMA DE LA TEMPERATURA A_{c_3}	242

GLOSARIO DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Glosario de símbolos y abreviaturas

Símbolos

T	Temperatura
t	Tiempo
$f(t)$	Función dependiente del tiempo
$dL/L_0 = \Delta L/L_0$	Variación relativa de longitud
$f(T)$	Función dependiente de la temperatura
γ	Fase austenita (hierro γ)
γ'	Fase austenita con un contenido promedio de 0.8%C
Ac_1	Temperatura de inicio de la formación de austenita en calentamiento continuo
Ac_3	Temperatura de finalización de la formación de austenita en calentamiento continuo
L_0	Longitud de las probetas dilatómetricas en estado inicial y a temperatura ambiente
R_0	Radio de la base de las probetas dilatómetricas en estado inicial y a temperatura ambiente
α	Fase ferrita (hierro α)
Ae_1	Temperatura de inicio de la formación de austenita del diagrama de equilibrio
Ae_3	Temperatura de finalización de la formación de austenita del diagrama de equilibrio
Ac_P	Temperatura de finalización de la disolución de la perlita en calentamiento continuo
\dot{T}_i	Velocidad de calentamiento i
\dot{T}	Velocidad de calentamiento
$T_i^{\alpha+\gamma}$	Temperatura de austenización en el campo bifásico $\alpha + \gamma$ (intervalo $Ac_1 < T^a < Ac_3$)
Fe_3C	Carburo de hierro denominado cementita
P	Fase perlita (agregado de cementita, Fe_3C y hierro α)
Y_{SL}	Tensión superficial de una superficie libre
Y_{FG}	Tensión superficial de la frontera de grano

θ	Ángulo entre la superficie libre en el punto donde comienza el surco formado por ataque térmico y un punto en la superficie libre lejos del surco
θ_c	Ángulo crítico por debajo del cual, el surco formado por ataque térmico se mantiene estacionario
n	Exponente de la ecuación de Beck (Pag. 24)
k_1', k_2'	Función de la temperatura, constante con el tiempo, que aparece en la ecuación de Beck
k_2	Función de la temperatura, constante con el tiempo
T_i'	Temperatura de austenización por encima de la temperatura Ac_3
$D_C = D^\gamma$	Tamaño de grano austenítico en tres dimensiones. Distancia entre dos caras cuadradas opuestas de un tetrakaidecaedro de <i>Kelvin</i>
D_{MAX}	Distancia entre dos vértices opuestos de un tetrakaidecaedro de <i>Kelvin</i>
a^γ	Longitud de borde de un grano austenítico (de un tetrakaidecaedro de <i>Kelvin</i>)
S_V	Superficie por unidad de volumen de un grano (de un tetrakaidecaedro de <i>Kelvin</i>)
A_{MAX}	Área máxima posible obtenida como consecuencia de la intersección de un plano con un grano tetrakaidecaédrico de <i>Kelvin</i>
\bar{A}	Área promedio de una superficie en dos dimensiones
V_{TKDH}	Volumen de un tetrakaidecaedro de <i>Kelvin</i>
D_{EQ}^A	Diámetro equivalente de un área \bar{A}
D_{EQ}^V	Diámetro equivalente de una esfera que tenga el mismo volumen que el valor dado por la expresión V_{TKDH}
G_{ASTM}	Tamaño de grano austenítico <i>ASTM</i>
$\bar{\sigma}_r$	Espaciado interlaminar aleatorio promedio de la perlita
S^P	Superficie de una colonia de perlita
V^P	Volumen de una colonia de perlita
$L_V^{P/P}$	Longitud de borde de colonia de perlita por unidad de volumen de perlita
$S_V^{P/P}$	Superficie de colonia de perlita por unidad de volumen de perlita
σ_0	Espaciado interlaminar
$f(\sigma_0)$	Función de σ_0
a^P	Longitud de borde de colonia de perlita
d_r	Diámetro de la rejilla circular utilizada para cuantificar σ_0 y $S_V^{P/P}$
n_r	Número de intersecciones de la rejilla de diámetro d_r con las láminas de cementita
M	Aumentos de una micrografía

P_T	Número total de puntos de la red usada para cuantificar la fracción de volumen de las fases por el método de conteo de puntos
P_γ	Número de puntos del total P_T de la red que caen dentro de la fase motivo de estudio
P_P	Fracción de puntos que caen dentro de las fronteras de la fase motivo de estudio. Es igual a la razón entre P_γ y P_T .
A_A	Fracción de área de la fase motivo de estudio
V_V	Fracción de volumen de la fase motivo de estudio
$\sigma(V_V)$	Desviación típica asociada a la fracción de volumen medida
95%CL	95% del límite de confianza de la medida a la que esté asociada
N	Número total de medidas realizadas o campos examinados para obtener un valor de la fracción de volumen
x_C	Fracción molar de carbono en la austenita
Q_D	Energía de activación para la difusión de carbono en la austenita
D_C^γ	Difusividad del carbono en la fase austenita
D'	Parte de la función D_C^γ que depende de la temperatura
$\xi(\Theta)$	Parte de la función D_C^γ que depende de la concentración
K_B	Constante de Boltzmann
h	Constante de Planck
λ	Espaciado entre los planos $\{002\}$ de la austenita
γ_m	Coefficiente de actividad
ΔF	Energía libre de activación (<i>ecuación 3.3</i>)
z_C	Número de coordinación para lugares octaédricos intersticiales
Θ	Relación entre el número de átomos de carbono y de hierro
ω_γ	Energía de interacción carbono-carbono bajo influencia de aleantes sustitucionales
Q_N	Energía de activación para la nucleación de austenita en perlita
\dot{N}	Función de nucleación
$\Delta T = T - Ac_1$	Sobrecalentamiento
f_N	Función morfológica que depende del número de lugares de nucleación por unidad de volumen de perlita
N_V^P	Número de lugares de nucleación por unidad de volumen de perlita en una configuración tridimensional de colonias de perlita

C_1	Constante experimental
C_2	Constante experimental
C_3	Constante experimental
C_4	Constante experimental
C_5	Constante experimental
C_6	Constante experimental
C_7	Constante experimental
C_8	Constante experimental
d	Constante experimental
y_N	Función que representa la influencia de la velocidad de calentamiento sobre la activación de los lugares de nucleación para la austenita en el interior de la perlita
L	Parámetro experimental
G	Función de crecimiento de la austenita en la perlita
Q_G	Energía de activación para el crecimiento de un núcleo de austenita en la perlita
f_G	Función morfológica dependiente de la distancia efectiva de difusión del carbono
y_G	Función que representa la influencia de la velocidad de calentamiento sobre el crecimiento de los núcleos de austenita en el interior de la perlita.
K	Grados kelvin
Z	Parámetro experimental
S	Parámetro experimental
N	Número de núcleos de austenita formados entre $t = \tau$ y $t = \tau + d\tau$
V_T^P	Volumen total ocupado por la perlita
V_N^γ	Volumen ocupado por un núcleo de austenita
V^γ	Volumen total ocupado por la austenita
r	Variable espacial que define la dirección perpendicular a la interfase γ/α
V_{EXT}^P	Fracción de volumen extendido de austenita (sin pinzamiento fuerte entre núcleos) formada a partir de la perlita
V_0^P	Fracción de volumen de perlita existente en la microestructura inicial
V_γ^P	Fracción de volumen real de austenita formada a partir de la perlita
τ	Tiempo de incubación
$h_p(T)$	Función de las funciones de nucleación y crecimiento de la austenita en la perlita. <i>Ecuación 3.36</i>

$f(V_\gamma^P)$	Función de la fracción de volumen de austenita transformada a partir de la perlita. <i>Ecuación 3.37</i>
$H_P(T, t)$	Función que depende del recorrido térmico experimentado por la muestra durante la transformación de la transformación $P \rightarrow \gamma$
Q	Energía de activación total del proceso de nucleación y crecimiento de la austenita en el interior de la perlita. Ecuación 3.40
\bar{C}	Concentración de carbono promedio a cada temperatura en el interior de la austenita
C^γ	Concentración de carbono en la austenita
$G^{\gamma\alpha}$	Ritmo de crecimiento de los núcleos de austenita durante la transformación de la ferrita en la austenita
$r^{\gamma\alpha}$	Posición de la interfase γ/α durante la transformación $\alpha \rightarrow \gamma$
r^γ	Posición de la interfase γ/α durante la transformación $\alpha \rightarrow \gamma$ cuando ésta se ha completado (la microestructura es totalmente austenítica)
J_C^γ	Flujo de átomos de carbono que atraviesan la interfase γ/α
$C^{\gamma\alpha}$	Concentración de carbono en la interfase γ/α en el interior de la austenita
$C^{\alpha\gamma}$	Concentración de carbono en la ferrita en la interfase γ/α
C^α	Concentración de carbono en la ferrita
C^n	Concentración nominal de carbono en el acero
C^c	Concentración de carbono en el centro del grano austenítico
C^{eut}	Concentración de carbono en el punto eutectoide
C_9	Constante experimental
C_{10}	Constante experimental
C_{11}	Constante experimental
C_{12}	Constante experimental
T_C	Temperatura a la cual se cumple que $C^{\gamma\alpha} = C^n$
r_0	Posición de la intercara al final de la transformación $P \rightarrow \gamma$
L_γ	Longitud efectiva de difusión del carbono en la austenita
N_V^0	Número de núcleos formados durante la transformación $P \rightarrow \gamma$ por unidad de volumen de ferrita
V_{EXT}^α	Fracción de volumen extendido de austenita formada a partir de la ferrita
V_T^α	Volumen total ocupado por la ferrita
η	Constante de crecimiento parabólico de la transformación $\alpha \rightarrow \gamma$

V_0^α	Fracción de volumen de ferrita presente en la microestructura inicial
V_γ^α	Fracción de volumen de austenita real transformada a partir de la ferrita
$h_\alpha(T)$	Función del ritmo de transformación de la austenita en la ferrita. <i>Ecuación 3.88</i>
$f(V_\gamma^\alpha)$	Función de la fracción de volumen de austenita transformada a partir de la ferrita. <i>Ecuación 3.89</i>
$H_\alpha(T, t)$	Función que depende del recorrido térmico experimentado por la muestra durante de la transformación $\alpha \rightarrow \gamma$
Σ	Inversa de la fracción de volumen de lugares coincidentes
Σ_b	Inversa del número de lugares coincidentes por unidad de área
ψ	Ángulo entre dos granos austeníticos adyacentes
B	Constante independiente del ángulo ψ . <i>Ecuación 3.105</i>
B'	Constante independiente del ángulo ψ . <i>Ecuación 3.105</i>
σ_{FG}	Energía de frontera de grano
V	Velocidad de crecimiento del tamaño de un grano austenítico promedio
G_T	Fuerza motriz total para el crecimiento de grano austenítico
G_{CG}	Fuerza motriz para el crecimiento de grano
G_{ZP}	Fuerza motriz asociada al pinzamiento producido por partículas de segunda fase precipitadas en la matriz austenítica
G_{AS}	Fuerza motriz asociada a los átomos de niobio en solución sólida
G_{TP}	Fuerza motriz asociada a la restricción al crecimiento de grano relacionado con aspectos topológicos de la distribución
G_{AM}	Fuerza motriz asociada al anclaje de las fronteras de grano en la superficie de la muestra
M_I	Movilidad intrínseca de las fronteras de grano (<i>Turnbull. Ecuación 3.175</i>)
M_{II}	Movilidad de las fronteras de grano en presencia de elementos aleantes en solución sólida segregados (<i>Ecuación 3.173</i>)
$\sigma_{FG}^{Fe\gamma}$	Energía por unidad de superficie de frontera de grano austenítico
A	Constante de forma asociada al modelo geométrico de grano austenítico
F_V	Fracción de volumen de partículas de segunda fase precipitados en la matriz austenítica
ΔE	Cambio de energía asociado con la aparición de una partícula en una frontera de grano
ω	Ángulo de localización de una partícula de segunda fase respecto a la frontera de grano

N_A	Número de átomos por unidad de superficie de frontera de grano
m	Parámetro relacionado con la distribución de las partículas de segunda fase en la matriz austenítica
β, β_i	Parámetro incluido dentro de la expresión de la fuerza motriz de pinzamiento debida a partículas de segunda fase que incluye el valor de σ_{NbCN} , constante de forma geométrica de la partícula, la influencia de la coherencia entre partícula y matriz y la orientación entre partícula y frontera
i	Índice relacionado con el tipo de partículas de segunda fase
j	Índice relacionado con la distribución de partículas por tamaños
X	Fracción de carbonitruros que son carburos
r_P	Radio de los precipitados de segunda fase presentes en la matriz
C_r	Concentración de soluto en equilibrio con la partícula de radio r ,
C_∞	Concentración de soluto en equilibrio termodinámico con una partícula de tamaño infinito
σ_P	Energía interfacial precipitado/matriz
V_M^P	Volumen molar del precipitado
R	Constante de los gases ideales
σ_{NbCN}	Energía interfacial precipitado de $NbCN$ /matriz
V_{NbCN}	Volumen total ocupado por los carbonitruros de niobio ($NbCN$)
r_{NbCN}	Radio de los carburos de niobio precipitados en la matriz austenítica
r_{NbCN}^0	Radio inicial de los carburos de niobio precipitados en la matriz austenítica a la temperatura Ac_3
V_T	Volumen total (suma de V_{Fe}^γ y V_{NbCN})
k_{NbC}	Producto de solubilidad de NbC
k_{NbN}	Producto de solubilidad de NbN
k_{NbCN}	Producto de solubilidad de $NbCN$
$[M]$	Concentración en % en masa del elemento microaleante en solución sólida
$[I]$	Concentración en % en masa del elemento intersticial en solución sólida
k_S	Producto de solubilidad
k_{MI}	Producto de solubilidad del compuesto MI
$a_{[M]}$	Actividad del elemento M disuelto en la austenita

$a_{[I]}$	Actividad del elemento <i>I</i> disuelto en la austenita
$a_{(MI)}$	Actividad del compuesto <i>MI</i>
$a_{[Nb]}$	Actividad del elemento <i>Nb</i> disuelto en la austenita
$a_{[C]}$	Actividad del elemento <i>C</i> disuelto en la austenita
$a_{[N]}$	Actividad del elemento <i>N</i> disuelto en la austenita
$a_{[NbN]}$	Actividad del compuesto <i>NbN</i>
$a_{[NbC]}$	Actividad del compuesto <i>NbC</i>
$\gamma_{[M]}$	Coeficiente de proporcionalidad que relaciona la cantidad de microaleante en solución sólida con su actividad
$\gamma_{[I]}$	Coeficiente de proporcionalidad que relaciona la cantidad de intersticial en solución sólida con su actividad
$[Nb]$	Concentración en % en peso de niobio en solución sólida
$[C]$	Concentración en % en peso de carbono en solución sólida
$[N]$	Concentración en % en peso de nitrógeno en solución sólida
Nb_{NbCN}	Concentración en % en peso de niobio que forma parte de <i>NbCN</i>
C_{NbCN}	Concentración en % en peso de carbono que forma parte de <i>NbCN</i>
N_{NbCN}	Concentración en % en peso de nitrógeno que forma parte de <i>NbCN</i>
Nb_T	Concentración en % en peso de niobio total
C_T	Concentración en % en peso de carbono total
N_T	Concentración en % en peso de nitrógeno total
A_C	Masa atómica del carbono
A_N	Masa atómica del nitrógeno
A_{Nb}	Masa atómica del niobio
ρ_{Fe}^γ	Densidad de la austenita (hierro γ)
ρ_{NbCN}	Densidad del <i>NbCN</i>
m_{Fe}^γ	Masa de la austenita (hierro γ)
m_{NbCN}	Masa de los carbonitruros de niobio
m_{NbCN}^{Nb}	Masa del niobio que forma parte del <i>NbCN</i>
m_{NbCN}^C	Masa del carbono que forma parte del <i>NbCN</i>

m_{NbCN}^N	Masa de nitrógeno que forma parte del $NbCN$
x	Distancia con relación a la frontera de grano
$E(x)$	Energía de interacción frontera/átomos en solución sólida que es función de la distancia a la frontera de grano
$D(x)$	Difusividad en las inmediaciones de la frontera de grano que es función de la distancia a ella
N_V	Número de átomos por unidad de volumen de la matriz
C_0	Concentración de impurezas en solución sólida en el volumen de la muestra
D_0	Coeficiente de difusión de los átomos presentes en solución sólida C_0
E_0	Energía de interacción máxima entre la frontera de grano y un átomo en solución sólida según el modelo de <i>Cahn</i>
E_0^{Nb}	Energía de interacción máxima entre la frontera de grano y un átomo de niobio en solución sólida según el modelo de <i>Cahn</i>
α_{AS}	Parámetro relacionado con la fuerza motriz para la restricción de la movilidad de la frontera de grano ejercida por átomos en solución sólida. <i>Ecuación 3.168</i>
β_{AS}	Parámetro relacionado con la fuerza motriz para la restricción de la movilidad de la frontera de grano ejercida por átomos en solución sólida. <i>Ecuación 3.169</i>
δ	Anchura de la frontera de grano
$D_{FG}^{Fe\gamma}$	Autodifusión del hierro en frontera de grano austenítico
$V_M^{Fe\gamma}$	Volumen molar de la austenita (hierro γ)
b	Vector de <i>Burger's</i>
V_{NbCN}^M	Volumen molar de los carbonitruros de niobio
D_V^{Nb}	Coeficiente de difusión en volumen del niobio en la austenita

Abreviaturas

TGA	Tamaño de grano austenítico
MET	Microscopio Electrónico de Transmisión
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
TTT	Diagrama de transformación tiempo temperatura
CCT	Diagrama de transformación en enfriamiento continuo (<i>"Continuous Cooling Transformation diagram"</i>)

I. INTRODUCCIÓN

1.1. UN POCO DE HISTORIA.....	3
1.2. ESTADO ACTUAL DEL TEMA.....	11
1.2.1. FORMACIÓN DE AUSTENITA	13
1.2.1.1. <i>La industria del automóvil. Aceros duales.....</i>	13
1.2.1.2. <i>Discriminación del proceso de austenización en la literatura científica.....</i>	14
1.2.1.3. <i>Revisión de la literatura científica.....</i>	17
1.2.2. CRECIMIENTO DE GRANO AUSTENÍTICO.....	20
1.2.2.1. <i>Importancia del tamaño de grano austenítico (TGA)</i>	20
1.2.2.2. <i>Revelado de las fronteras de grano austenítico</i>	21
1.2.2.3. <i>Revisión de la literatura científica.....</i>	22
1.3. MOTIVACIONES PARA REALIZAR ESTE TRABAJO.....	26
1.3.1. PROCESO DE AUSTENIZACIÓN	26
1.3.2. CRECIMIENTO DE GRANO AUSTENÍTICO	28

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se pretende dar una visión global del estado actual del tema motivo de estudio. Se comienza recordando brevemente los inicios de la metalurgia del hierro y el acero desde sus orígenes hasta hoy en día. A continuación se introducirán los aspectos científicos de la presente investigación, aportando un enfoque sobre el estado actual en el que se encuentra el estudio del proceso de austenización (formación de austenita) y de crecimiento de grano austenítico (en microestructuras completamente austeníticas), incidiendo en las razones y motivaciones que han llevado a la realización del presente trabajo.

1.1. UN POCO DE HISTORIA

¿Cómo comenzó el hombre a utilizar los metales?. Si se pretende establecer algún orden en el desarrollo que condujo al hombre a dominar lo que hoy se conoce como metalurgia, se pueden distinguir cuatro etapas:

- Martilleo (forjado): técnica utilizada en la Edad de Piedra que, aplicada a los metales, posibilitó la obtención de piezas de pequeñas dimensiones: punzones, agujas o aros.
- Recocido: calentamiento que permite el reblandecimiento del metal con el fin de facilitar su conformación mediante el martilleo.
- Fundición: fue posible cuando el hombre aprendió a confinar el calor para que alcanzara temperaturas cada vez mayores, hasta lograr que el metal fuera líquido.
- Moldeo: deposición del metal fundido en algún recipiente adecuado para darle una forma específica.

Una forma de diferenciar los metales es a través de las temperaturas a las cuales ocurren las transformaciones que los caracterizan. Por ejemplo, su punto de fusión o la temperatura a la que el metal nativo se separa del mineral. Suponiendo que el hombre dispusiera de todos los materiales a su alrededor, a medida que iba mejorando las técnicas e iba perfeccionando sus hornos, es probable que fuera testigo de los siguientes hechos empíricos: a 373K, en algunos materiales, aparecen capas de óxido. A 603K las piritas y el óxido de plata empiezan a descomponerse; a esta temperatura, el estaño y el plomo puros ya se fundieron. A 773K el cobre y el bronce recristalizan y se reblandecen. Cuando se alcanzan los 873K, los barrotes de alfarería se endurecen y algunos vidrios ya se pueden moldear a esta temperatura. Así hasta llegar al hierro cuyo punto de fusión se encuentra alrededor de los 1810K. De esta forma, el hombre fue descubriendo materiales y estableciendo la manera de producir cambios en ellos.

¿Por qué sustituyó el hombre el bronce u otros metales por hierro?. La respuesta podría parecer obvia, sin embargo, no es así. Durante dos milenios (hasta cerca del 1200 a.C.), hierro y bronce convivieron, aunque el hierro siempre estuvo relegado a aplicaciones menores. Se podrían enumerar varias razones para entender esto. El bronce tiene mejores propiedades que el hierro puro. Además, el bronce se podía fundir y vaciar en moldes a temperaturas de 1273K (muy inferiores al punto de fusión del hierro). Cada vez más investigadores creen que no se pasó de uno a otro debido a un avance tecnológico, sino a que el estaño, aleante junto con el cobre para formar el bronce, empezó a escasear y las

redes comerciales que sostenían la metalurgia del bronce desaparecieron. De hecho, el cobre y estaño son menos abundantes en la corteza terrestre que el hierro o el carbono. Se pueden encontrar hechos en la Historia del hombre para apoyar esta hipótesis. Por ejemplo, ¿porqué las antiguas civilizaciones de Mesoamérica no llegaron a la Edad del Hierro?. Muchos historiadores consideran el uso del hierro como uno de los factores de distinción entre una cultura civilizada y una cultura bárbara o neolítica; sin embargo, se sabe que estas culturas americanas, alcanzaron grandes cotas de sabiduría en campos como las matemáticas y la astronomía. Sería más razonable pensar que mientras las sociedades podían seguir satisfaciendo sus necesidades económicas y bélicas con el bronce u otros metales, el hierro pudo estar relegado a piezas menores. Es previsible que en una cultura en la que no escaseara el material en boga (ya fuera piedra o metal), y que no estuviera en competencia desventajosa con otra cultura, no aparecería la necesidad de hacer ningún cambio tecnológico. Como ejemplo curioso, se puede resaltar los Nahuas (pueblo indígena que habitó América Central hasta la llegada de los españoles), que usaban juguetes con ruedas y, sin embargo, nunca construyeron una carreta tamaño normal. Mientras no escasearan los maceguales para cargar (que eran las personas de clase más baja de la sociedad) no tenían necesidad de carretas.

Volvamos a Europa. Cortado el suministro de estaño y ante la dificultad para fabricar bronce, el hombre se pudo concentrar en el hierro como metal para sustituirlo. En comparación con las minas de cobre y de estaño, los yacimientos de hierro eran sumamente abundantes y fáciles de explotar. Los productos eran tan baratos que estaban al alcance de todas las clases sociales. Las aleaciones producidas por los primeros artesanos del hierro, se clasificarían en la actualidad como hierro forjado. Para producir esas aleaciones se calentaba una masa de mineral de hierro y carbón vegetal o madera en un horno. Ese tratamiento reducía el mineral a una masa esponjosa de hierro metálico llena de una escoria formada por impurezas metálicas y cenizas de carbón vegetal. Esta esponja de hierro se retiraba mientras permanecía incandescente y se golpeaba con pesados martillos para expulsar la escoria y soldar y consolidar el hierro.

Sin embargo, como se ha comentado más arriba, el hierro puro no alcanzaba las propiedades del bronce. Era necesario conseguir endurecer el hierro para que fuera, al menos, tan resistente como el bronce. Como se ven en la **Figura 1.1**, fue necesario que los herreros se las ingeniaran para encontrar la manera de introducir, al menos, un 0.3% de carbono en el interior del hierro. El carbono tiene el mismo efecto endurecedor del estaño en el bronce (utilizado en menores proporciones). Los artesanos del hierro aprendieron a fabricar acero calentando hierro forjado y carbón vegetal en recipientes de arcilla durante

varias horas, incluso días, con lo que el hierro absorbía suficiente carbono para convertirse en acero. Este proceso se conoce hoy en día como cementación. Es probable que estos artesanos pensaran que el hecho de prologar el calentamiento, aumentando su dureza, era un resultado obvio de la purificación del material; es decir, creían que el acero era una forma más pura de hierro.

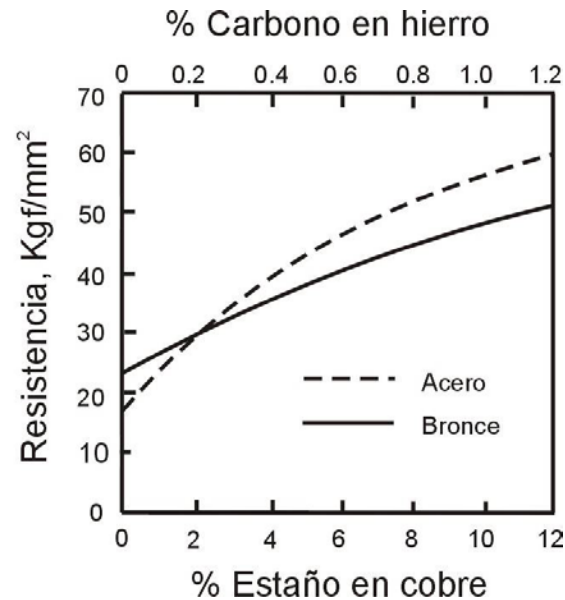


Figura 1.1.- Influencia del carbono y estaño en la resistencia del acero y bronce respectivamente.

El hierro se corroe fácilmente, lo que hace difícil que se hayan conservado piezas muy antiguas que nos dejarán pistas sobre los primeros fundidores y herreros. Los primeros utensilios de hierro fueron descubiertos por los arqueólogos en Egipto. En la pirámide de Keops se han encontrado dagas y brazaletes de hierro con más de 5000 años de antigüedad. En Mesopotamia se han encontrado adornos que datan del año 3000 a.C.. Sin embargo, no será hasta el siglo XIII a.C. cuando alcance un importante desarrollo en Anatolia (actual Turquía), especialmente entre los hititas, aunque pronto se extendió por todo Oriente y Asia Menor. Las relaciones comerciales impulsadas por griegos y fenicios motivaron más adelante la expansión del hierro hacia Europa donde la metalurgia del hierro se desarrolla entre los siglos VII y III a.C. En la **Figura 1.2a**, se muestra una espada corta del año 800 a.C.. La hoja es de acero al carbono endurecida por tratamientos térmicos y el mango está formado por varias piezas de hierro forjado. Asimismo se muestra una espada y la copia de una daga hechas ambas con acero de Damasco.

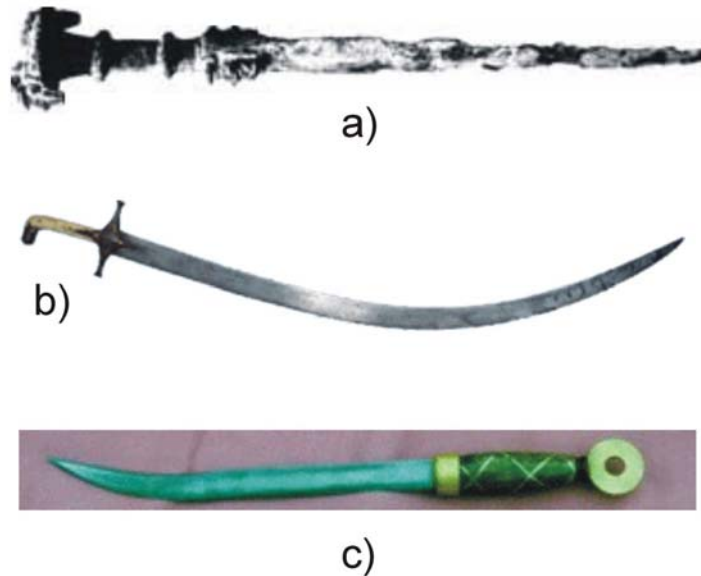


Figura 1.2.- a) Espada corta de acero al carbono y mango de hierro forjado b) espada de Damasco; c) Copia de una daga hecha con acero de Damasco.

Cuenta la leyenda que durante la época de las Cruzadas, allá por el siglo XII, se encontraron en Palestina *Ricardo Corazón de León* y el sultán *Salah-al Din* (del árabe, 'honrando la Fe'), conocido en occidente como Saladino. Los dos, enemigos en la guerra de las cruzadas cristianas, se jactaban del poder de sus respectivas espadas. Durante una demostración para poner de manifiesto su poderío, Ricardo tomó su enorme espada, la levantó con sus dos manos y la dejó caer con toda su fuerza sobre una maza de acero. El impacto de la espada hizo saltar la maza hecha pedazos. Saladino fue más sutil. Tiró un velo hacia arriba y, sin ningún esfuerzo, su espada lo cortó suavemente cuando flotaba en el aire.

La espada de Ricardo Corazón de León era tosca, pesada, recta y brillante. La de Saladino, por el contrario, era esbelta, ligera y de un azul opaco marcado por una miriada de líneas curvas distribuidas al azar (**Figura 1.3**). Era tan dura que se podría afilar como una navaja de afeitar y a la vez era sumamente tenaz. Era difícil para los europeos aceptar que la dureza y la tenacidad se pudieran conjugar de una manera tan extraordinaria. Las propiedades excepcionales de este material se traducían en superioridad guerrera. Esta fue la principal razón para que los europeos indagaran sobre su fabricación.

La clave de las características de estos aceros (conocidos como aceros de Damasco), residía en el martilleo a 923-1123K, lo cual rompía la estructura perlítica, formando partículas de cementita embebidas en una matriz ferrítica. Observaciones actuales han puesto de relieve que si hubieran refinado el proceso para conseguir formar una mayor cantidad de cementita en partículas, las espadas hubieran sido aún más resistentes. Sin

embargo los herreros nunca hubieran intentado mejorar el proceso porque creían que la fuerza de los aceros residía en la textura (la cual era debida a la cementita laminada de la fase perlita que quedaba sin transformar a partículas esferoidales).



Figura 1.3.- Hoja de una espada de Damasco. Se puede observar el efecto de 'aguas' en la superficie, a la que los herreros atribuían la resistencia de la espada.

Durante mucho tiempo, las técnicas metalúrgicas fueron consideradas como magia, lo exotérico estaba muy unido a todos los aspectos de la vida social y cotidiana. El hierro era considerado de origen celeste, sideral. Algunos pensaban que el cielo era una bóveda de donde se desprendían los meteoritos. Los herreros eran señores del fuego, brujos, chamanes, capaces de lograr una transmutación que hacía aparecer el material de los cielos en la tierra. Los herreros eran personas dotadas de poderes mágicos. No debe extrañar que durante esta búsqueda de aceros con mejores propiedades hayan llegado hasta nosotros consejos y leyendas de aquel tiempo sobre ciertas técnicas metalúrgicas que hoy en día consideraríamos un poco fantásticas: para conseguir una mejor resistencia... “el acero debía ser templado con los orines de un niño pelirrojo” o bien “con los orines de una cabra de tres años que hubiera sido alimentada por tres días sólo con helechos”. Otros procedimientos igualmente fantásticos que incluso llegaron a convertirse en ritos macabros decían: “el acero debe calentarse hasta alcanzar el color del sol naciente en el desierto, dejar que se enfríe hasta el purpúreo real y hundirse en el cuerpo de un esclavo lo más musculoso posible... de esta forma, la fuerza del esclavo será trasferida a la hoja de la espada y eso es lo que dará la fuerza y resistencia al material”. Algunas historias, tan fantásticas como los procesos de temple que se han descrito, insinúan que los aceros de Damasco fueron desarrollados, en primer lugar, en el continente perdido de Atlantis y que tenían poderes curativos.

La oscuridad en que fue sometida la ciencia en la Edad Media, impidió el avance tecnológico de la metalurgia. La cementación seguía siendo el método más utilizado para convertir el hierro en acero. Para introducir capas de acero en el interior de las espadas, se tomaba una barra de hierro, se cementaba, se martillaba hasta el doble de su longitud, se doblaba y se

martillaba al rojo vivo hasta que se soldaran, quedando en el interior una capa de acero. En sables japoneses se han encontrado hasta miles de capas de cementación (las cuales se alcanzan haciendo, al menos 12 dobleces). Esto suponía mucho trabajo, porque cada cementación requería una jornada de trabajo. Los herreros europeos, generalmente, no pasaban de los dos dobleces.

En los Siglos XVI y XVII Toledo era el centro donde se fabricaban las mejores espadas de Europa. El estudio de las espadas desarrolladas en Damasco les permitió obtener el procesamiento del acero adecuado. Las espadas eran forjadas, y templadas en las aguas del Tajo. A estas aguas, se les atribuía propiedades casi milagrosas y eran la explicación, para algunos, de la calidad de las espadas toledanas.

Entre los siglos XV y XVIII, la siderurgia española vive una época dorada. En Asturias y, sobre todo, Cataluña y el País Vasco existían minas de mineral de hierro de las más ricas de Europa. La forja catalana llegó a extenderse por todo el mundo, perdurando en muchos países hasta comienzos del siglo XX.

En 1640, *Alonso Barba*, cura de Potosí, publica 'Arte de los Metales', que fue sin duda el mejor libro de metalurgia del siglo XVII.

En 1740, *Benjamín Huntsman* utilizaba pequeñas muestras de hierro, las cementaba y luego las fundía en un crisol, de tal forma que el resultado final era un acero muy uniforme.

Desde un punto de vista científico, no fue hasta a finales del siglo XVIII cuando el metalurgista sueco *Swen Rinman*, en 1774, logró establecer que la diferencia entre hierro dulce, acero y hierro colado radica, fundamentalmente, en la cantidad de carbón que entra como aleante con el metal. En 1831, Leibig desarrolló el primer método para determinar con precisión el contenido de carbono en el acero.

En 1779 se construye el puente 'Coalbrookdale' de 30 metros de largo sobre el río 'Sueon' en 'Shropshire' (Inglaterra). Se dice que esta fue la primera vez que se introdujo el hierro como material estructural y fue el inicio de la Revolución Industrial. Comparado con los materiales estructurales empleados hasta la fecha, el hierro era cuatro veces más resistente que la piedra y treinta veces más que la madera.

En los albores del siglo XIX se inventaron hornos que permitieron la producción masiva y la sucesión vertiginosa y abundante de nuevas aleaciones con base hierro-carbono. Se

desarrollaron técnicas de laminación para obtener chapas, vigas, tubos... . En 1843 se construyó el buque llamado ‘SS *Great Britain*’, con doble capa de hierro; su peso era de 8000 toneladas. En su época, fue el barco más grande del mundo con mucha diferencia. Este barco se conserva en la actualidad y ha sido restaurado.

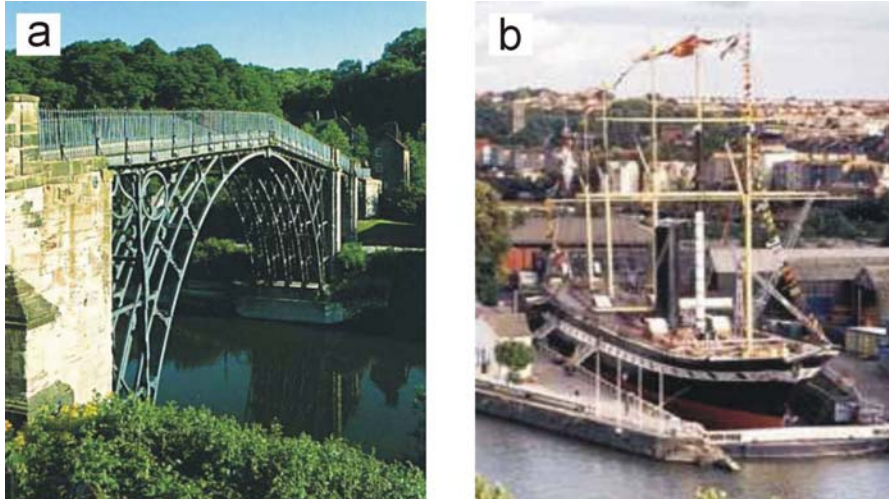


Figura 1.4.- a) Puente de ‘Coalbrookdale’ (Inglaterra). Primera vez que se utilizó el hierro como material estructural para construir un puente. B) ‘SS Great Britain’, año 2000.

En 1884 se construye la primera estructura reticular de un edificio: la ‘*Home Insurance Company*’ de Chicago. A la vez, *William Le Baron Jerry* diseña el primer ‘rascacielos’ (10 niveles) con columnas recubiertas de ladrillo. Las vigas de los seis pisos inferiores se fabricaron en hierro forjado, mientras que las de los pisos restantes se fabrican en acero. En 1889 se inauguró en París la Torre ‘*Eiffel*’ de 300 metros de altura; se construyó con 7000 toneladas de hierro forjado, ya que el acero era todavía muy caro. Durante los 30 últimos años del siglo XIX, la producción mundial de acero aumentó de 0.5 a 28 millones de toneladas; y siguió incrementándose durante el siglo XX. A día de hoy, la producción es de más de 800 millones de toneladas por año.

Hoy en día es fácil encontrar en la vida urbana o rural objetos hechos con acero. Hay piezas de acero en nuestra ropa, casas, calles, en el campo, etc. Si se tuviera que hacer un libro sobre metales, en el que el número de páginas asignado a cada aleación fuera proporcional al volumen total producido, más del 95% tendría que referirse a los aceros. Aún si se incluyera el resto de los materiales que empleamos, como cerámicos, polímeros, maderas, etc., la presencia del acero sería muy elevada.

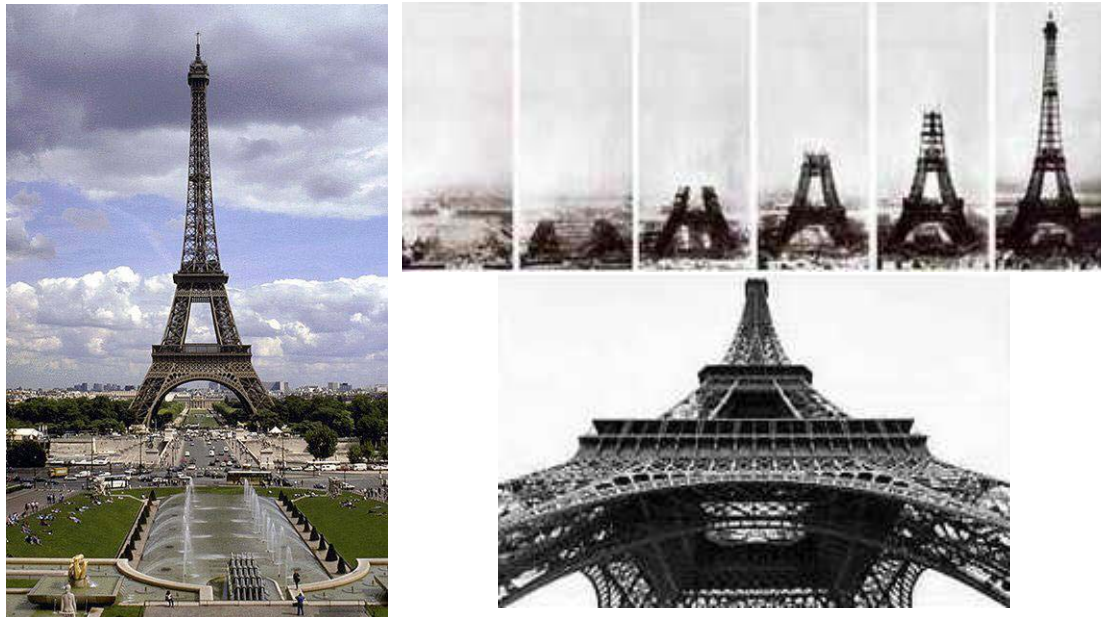


Figura 1.5. La Torre Eiffel, Paris.

El acero es hoy, sin duda, la aleación metálica más importante del mundo. Sus propiedades, mecánicas, magnéticas y eléctricas lo hacen imprescindible para un número altísimo de aplicaciones. Es la aleación más estudiada y, al mismo tiempo, una de las más complejas. Pequeñas variaciones en composición, condiciones ambientales o tratamiento termomecánico aplicado influyen de una forma decisiva en la microestructura final del acero y, en consecuencia, en sus propiedades. A continuación se enumeran algunas de las características más relevantes del acero:

- Muy buenas propiedades mecánicas y estructurales
- Excelentes características técnicas y de fabricación: fácil de conformar en caliente y frío; fácil de mecanizar y unir por soldadura; fácil de proteger contra la corrosión.
- Comparado con otros materiales, presenta un menor coste de fabricación para conseguir iguales prestaciones.
- Alta disponibilidad: el hierro supone el 5.6% de la corteza terrestre.
- Material muy adaptable a cualquier requerimiento. Hay 2000 tipos de aceros estandarizados.

Es un material respetuoso con el medio ambiente. Es el más reciclado. Su carácter magnético permite una sencilla separación.

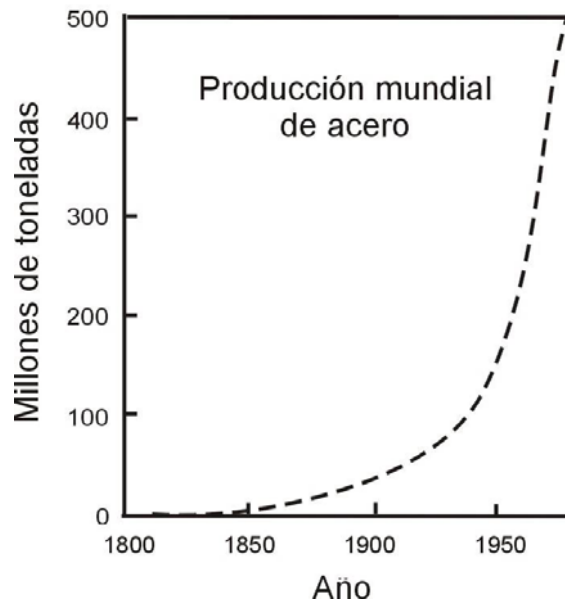


Figura 1.6.- Evolución de la producción mundial de acero en los últimos 2 siglos.

1.2. ESTADO ACTUAL DEL TEMA

Durante el procesado termomecánico, el acero debe ser calentado como paso previo al enfriamiento. El estado de austenización alcanzado por calentamiento a alta temperatura (fracción de volumen de austenita formada, tamaño de grano austenítico y estado de disolución de precipitados), influye directamente sobre las fases formadas durante el posterior enfriamiento del acero hasta temperatura ambiente e, indirectamente, sobre las propiedades finales del producto. Cómo se lleve a cabo el calentamiento es, en consecuencia, muy importante.

A lo largo de este capítulo, se mostrará la importancia de estudiar el proceso de austenización del acero, desde el inicio al final de la formación de austenita¹, temperaturas A_{e1} y A_{e3} , respectivamente (**Figura 1.7**) así como el proceso de crecimiento de grano austenítico a temperaturas por encima de A_{e3} . Este estudio se ha dividido en dos apartados. El primero, tratará exclusivamente sobre el proceso de formación de la austenita

¹ La austenita, γ , es una fase estable del acero a altas temperaturas, comprendidas desde 996K para los aceros eutectoides (0.8%C) hasta 1183K para el hierro puro. Esta fase es una solución sólida de carbono en hierro γ que cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras.

(en el intervalo de temperaturas desde Ae_1 hasta Ae_3). Se comentará brevemente la importancia directa que actualmente tiene el estudio del proceso de austenización en la industria del automóvil, en la obtención de aceros con una microestructura dual (ferrita²+martensita³). Posteriormente, se indagará en las razones por las que esta etapa del procesado ha encontrado poco eco en la literatura científica y se acabará con un detallado análisis de los trabajos que se pueden encontrar en la literatura científica del último siglo.

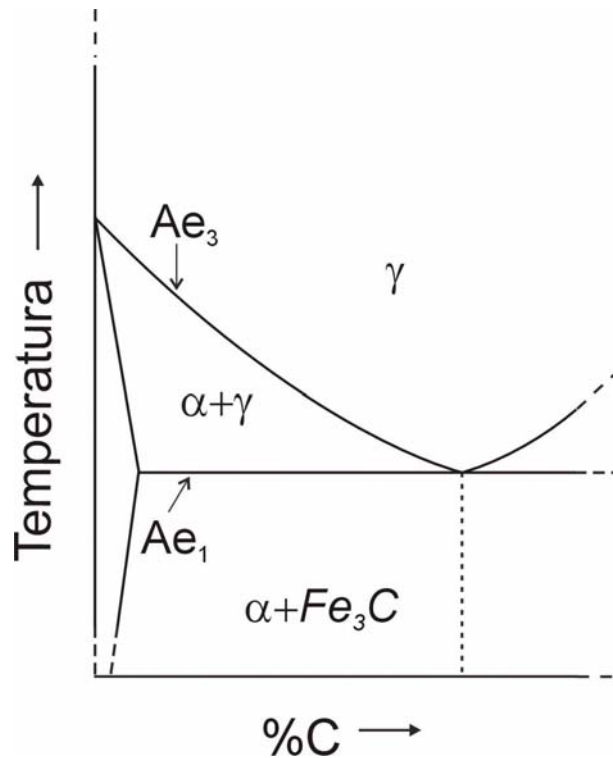


Figura 1.7.- Región del diagrama de fases de la aleación Fe-C motivo de estudio en este trabajo.

El segundo apartado, se referirá al crecimiento de grano austenítico (intervalo de temperaturas por encima de la temperatura Ae_3). Primero, se expone la importancia de conocer el tamaño de grano austenítico (TGA); más adelante, se abordarán las dificultades

² La ferrita, α , es una fase estable del acero a temperatura ambiente. Esta fase, es una solución sólida de carbono en hierro α que cristaliza en el sistema cúbico centrado en el cuerpo.

³ La martensita, α' , es una fase metaestable del acero. Esta fase es una solución sólida sobresaturada de carbono en hierro γ obtenida por el temple de los aceros desde la fase austenita. Esta sobresaturación en carbono deforma la red cúbica centrada en las caras original transformándola en una estructura tetragonal centrada en el cuerpo.

que supone el revelado de las fronteras de grano, para acabar con un análisis de la literatura científica sobre este tema.

1.2.1. FORMACIÓN DE AUSTENITA

1.2.1.1. La industria del automóvil. Aceros duales

En las dos últimas décadas, los aceros duales se han convertido en uno de los materiales más populares y versátiles dentro de la industria del automóvil [19]. Estos aceros se caracterizan por una microestructura formada por ferrita y, dependiendo de la resistencia deseada, entre un 20 y un 70% de martensita [70]. Esta microestructura se obtiene tras realizar una austenización parcial en el campo bifásico $\alpha+\gamma$ (**Figura 1.7**) y posterior enfriamiento rápido para convertir la austenita transformada en martensita (α'). El conocimiento de los mecanismos físicos que tienen lugar durante la austenización es de vital importancia para la obtención de estas microestructuras.

En aplicaciones estructurales, dentro de la industria del automóvil, este tipo de aceros está sustituyendo a los aceros de alta resistencia y baja aleación, *HSLA* ('*High Strength Low Alloy*'), por dar lugar a mejoras en la formabilidad, energía absorbida por impacto y capacidad para resistir la fatiga.

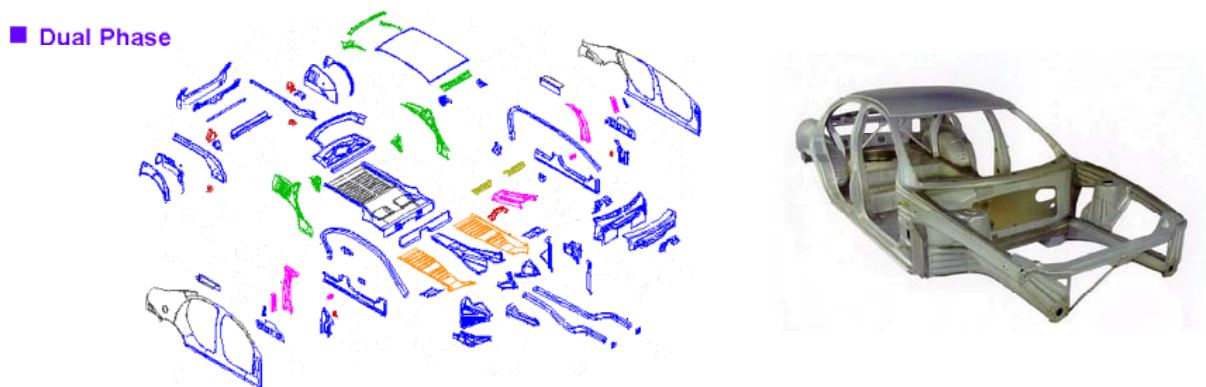


Figura 1.8.- Ultra Light Steel Auto Body (ULSAB).

Existe un gran proyecto internacional recientemente concluido, conocido como *ULSAB* ('*Ultra Light Steel Auto Body*') [20] cuyo objetivo inicial fue afrontar el desafío de fabricar una carrocería de coche, reduciendo apreciablemente el peso, sin disminuir los requerimientos técnicos y sin coste económico añadido. En este proyecto, participan 35 empresas líderes

en la producción de acero de 18 países (entre ellas, la española *Aceralia*, ahora en el Grupo *Arce*). El resultado ha sido una carrocería 25% más ligera que las convencionales y con mejores características técnicas. En la **Figura 1.8**, se muestra en azul, las partes de la carrocería del coche fabricadas con aceros duales. Esta figura, habla por sí sola de la importancia de estos aceros en la industria del automóvil actual y futura, así como de la necesidad de conocer los mecanismos que permiten obtener su microestructura dual.

1.2.1.2. Discriminación del proceso de austenización en la literatura científica

Las transformaciones para la formación de austenita durante el calentamiento difieren en muchos aspectos a las de sus inversas, aquéllas que tienen lugar durante la descomposición de la austenita durante el enfriamiento. Si se representara un diagrama de transformación tiempo-temperatura (*TTT*) (**Figura 1.9**), se observaría que la cinética de transformación de la austenita durante el enfriamiento sigue una curva C clásica; a medida que baja la temperatura de transformación, el ritmo de nucleación y crecimiento aumenta, pasa por un máximo y vuelve a disminuir. Este comportamiento se explica porque el ritmo de transformación está controlado por dos fuerzas que se oponen entre sí. A altas temperaturas (cerca de la temperatura A_{e_3}) la difusividad es elevada, mientras que la fuerza motriz que empuja la transformación (subenfriamiento/sobresaturación de la austenita) es muy pequeña. A bajas temperaturas ocurre lo contrario. A temperaturas intermedias, ambos mecanismos alcanzan un compromiso tal que la cinética de transformación es máxima. Por el contrario, durante el proceso de calentamiento ($\alpha \rightarrow \gamma$), ambos mecanismos juegan a favor de la transformación (difusión y fuerza motriz), por lo que la cinética de transformación aumenta continuamente a medida que se aumenta la temperatura (**Figura 1.9**).

A pesar de la previsible importancia que el calentamiento de los aceros debería tener por ser el paso previo al enfriamiento durante su procesado termomecánico, el número de trabajos existente en la literatura científica de la segunda mitad de siglo XX sobre el proceso de austenización es mucho menor que el número de trabajos relacionados con las transformaciones de fase durante el enfriamiento [1-18].

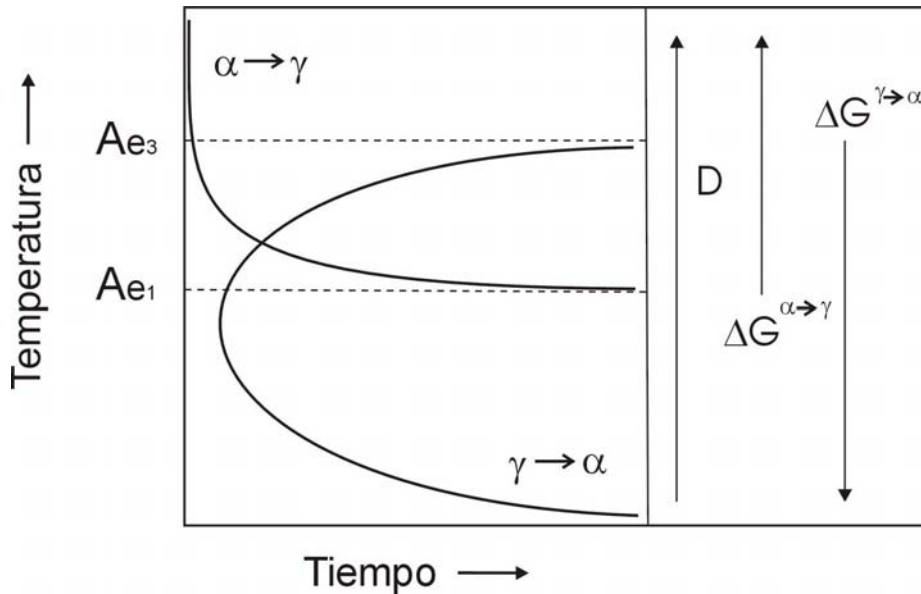


Figura 1.9.- Diagrama TTT de la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ y su inversa $\alpha \rightarrow \gamma$. D =Difusividad, ΔG =Fuerza motriz de la transformación, α =ferrita y γ =austenita. Ae_1 =temperatura crítica de comienzo de la transformación $\alpha \rightarrow \gamma$, Ae_3 =temperatura crítica de comienzo de la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$.

Se podrían aventurar una serie de razones para justificar esta situación de discriminación. Primera, las propiedades finales del acero dependen directamente de las fracciones de volumen de cada fase presente en la microestructura final, así como de su distribución en la matriz y de su morfología una vez que se ha realizado el enfriamiento [27, 30]. Un dato revelador que indica la poca importancia que se le suele dar al proceso de calentamiento es que la mayoría de los trabajos no suelen incluir la velocidad de calentamiento utilizada para alcanzar la temperatura de austenización previa al enfriamiento.

Segunda, la austenita es una fase que, generalmente, salvo en aceros especiales, sólo es estable a altas temperaturas. Durante el enfriamiento, se descompone en otras fases, por lo que su observación directa a temperatura ambiente es imposible.

Tercera, a temperaturas intermedias y altas, la transformación puede producirse de forma muy rápida, del orden de unos pocos segundos e incluso menos. En estas situaciones, la utilización de técnicas tradicionales para el estudio de las transformaciones de fase (dilatometría, calorimetría ó metalografía) puede presentar muchas dificultades.

Cuarta, tan pronto como se calienta un acero por encima de la temperatura Ae_1 , comienza la disolución de la cementita⁴ presente en la microestructura inicial. Si se trata de la cementita formando parte de la perlita⁵, la distancia efectiva de difusión es muy corta (del orden del espaciado interlaminar) y la disolución se produce rápidamente. El estudio isotérmico de esta transformación puede presentarse complicado porque cuando se ha calentado hasta la temperatura de interés, parte de la transformación ya ha tenido lugar.

Quinta, tanto las transformaciones en enfriamiento como en calentamiento, tienen en común que dependen de algunos factores como la composición, la temperatura y el tiempo durante el que se produce la transformación, velocidad de enfriamiento o calentamiento en cada caso y grado de deformación inicial, entre otros. Sin embargo, la microestructura de partida en cada caso marca la diferencia de complejidad entre una transformación y otra. En las transformaciones que ocurren en enfriamiento, sólo el tamaño de grano austenítico y el estado de disolución de compuestos intersticiales (carburos, nitruros y/o carbonitruros) es suficiente para caracterizar la microestructura de partida. Por el contrario, la diversidad de fases que pueden existir en la microestructura inicial previa a la austenización es muy grande: perlita, ferrita, cementita, bainita⁶, martensita, austenita retenida o una mezcla de todas o algunas de ellas. Dependiendo de qué fases estén presentes y en qué proporción, la transformación se producirá de diferentes maneras: las temperaturas de inicio y fin de la transformación (Ae_1 y Ae_3) diferirán, la nucleación ocurrirá en lugares distintos y, durante el crecimiento variará la morfología y la velocidad. Por otro lado, es fundamental medir ciertos parámetros morfológicos que caracterizan estas fases y que van a influir en la cinética de la transformación, como el espaciado interlaminar y la longitud de borde de colonia (perlita), tamaño de grano (ferrita), radio y grado de dispersión en la matriz (cementita), tamaño de grano austenítico primigenio, tamaño de las agujas, grado de homogeneización del carbono en la matriz (martensita y bainita). El estudio del proceso de austenización implica la

⁴ Se denomina cementita a los carburos de hierro (Fe_3C). Es una fase metaestable que cristaliza en el sistema ortorrómbico.

⁵ La perlita es el producto de descomposición eutectoide del acero y está formada por ferrita y cementita. Microestructuralmente, se presenta como láminas alternadas de ferrita y cementita. Se puede formar mediante una transformación isotérmica por debajo de Ae_3 o por enfriamiento lento desde la austenita.

⁶ La bainita es una fase metaestable de los aceros. Es un agregado de hierro α y cementita muy fina. Se puede obtener por transformación isotérmica de la austenita por debajo de los $\sim 773K$ o por enfriamiento rápido desde la fase austenita.

inversión de mucho tiempo y esfuerzo (es decir, dinero) a través de la caracterización inicial y la realización de un gran número de ensayos.

Estas razones podrían explicar el por qué existen menos trabajos de investigación en la literatura sobre el proceso de austenización comparado con los procesos que tienen lugar durante el enfriamiento. A su vez, pone de relieve la conveniencia científica y técnica de profundizar en este aspecto del procesado.

1.2.1.3. Revisión de la literatura científica

De acuerdo con *Roberts y Mehl* [64], el primer estudio sobre la formación de austenita data del año 1905. En este año, *Arnold y McWilliams* [69] descubren que la austenita se forma durante el calentamiento por un proceso de nucleación y crecimiento. Desde entonces, se han realizado diversos estudios experimentales y teóricos del proceso de austenización partiendo de diversas microestructuras iniciales: cementita esferoidal (Fe_3C) y ferrita [64, 60, 22, 23, 61, 24, 25, 38, 41, 43, 45, 48, 53]; perlita [31, 46, 50, 64, 74, 76]; perlita y ferrita [64, 22, 58, 66, 65, 25, 26, 28, 32, 33, 34, 35, 36, 59, 62, 68, 37, 40, 44, 49, 51, 52, 54, 55, 56, 71, 72, 73, 76]; hierro puro [22, 39, 75]; martensita [58, 24, 34, 36] y bainita [24, 57, 37].

Son muchos los factores que afectan al proceso de austenización de un acero como ya se ha comentado con anterioridad: microestructura inicial (morfología de las fases, grado de deformación, composición, velocidad de calentamiento, temperatura de transformación isotérmica, tiempo de mantenimiento isotérmico, etc.). Los valores que tengan estos factores en cada tratamiento influirán decisivamente en los mecanismos de nucleación y crecimiento que controlan la transformación.

A continuación, se resaltan las características más importantes de los procesos de nucleación y crecimiento que se han observado en la literatura dependiendo de la microestructura inicial del acero.

Microestructura inicial de cementita esferoidal y ferrita

Este tipo de microestructuras ha sido de las más estudiadas. La nucleación se ha observado que ocurre en la interfase cementita/ferrita, en partículas de cementita situadas, preferentemente, en los bordes de grano ferríticos [64, 60, 22, 23, 61, 24, 25, 53]. El crecimiento está controlado principalmente por la difusión de carbono en el interior de la

austenita formada [63, 22, 23, 25]; los átomos de carbono difunden desde la intercara cementita/ferrita, a través de la austenita, hasta la intercara austenita/ferrita. Sin embargo, algunos autores, basados en cálculos de energías de activación concluyeron que esta transformación tenía que estar controlada por un mecanismo de difusión en intercara [60, 61]. En cualquier caso, se ha observado que la presencia de átomos sustitucionales en el acero (como el manganeso o el cromo) puede provocar que se formen carburos de hierro más estables, $(Fe_{1-x-y}Mn_xCr_y)_3C$; esto, provocaría una ralentización del proceso de disolución de estos carburos, es decir, una disminución en el suministro de carbono hacia la austenita, lo que a su vez disminuiría el ritmo de crecimiento de esta fase. También se ha observado que este efecto es más acusado a bajas temperaturas [63, 23, 61, 25, 53].

Microestructura inicial de perlita y ferrita o sólo perlita

En este caso, la nucleación de la austenita ocurre inicialmente en la perlita, preferentemente, en los bordes de las colonias de perlita [64, 22, 58, 65, 25, 26, 28, 31, 34, 35, 59, 62, 46, 50, 71, 72, 73, 74, 76], aunque en algunos casos se ha observado nucleación en intercara cementita/ferrita en el interior de las colonias de perlita [35, 68, 50]. También se ha observado nucleación en las fronteras de grano ferríticas, aunque este tipo de nucleación no es energéticamente favorable por debajo de Ae_3 [59, 75] y está asociada con pequeñas partículas de cementita [28, 34, 59] que disminuyen la barrera energética para la nucleación de austenita en estas posiciones. Sin embargo, existen algunos trabajos en la bibliografía en los que esta nucleación parece ocurrir en ausencia de cementita [34, 36, 59, 62]. Algunos autores se han atrevido a aventurar una hipótesis basada en el fenómeno de *DIGM* ('*Difusión induced Grain Boundary Migration*') para explicar este tipo de nucleación [59, 62, 258].

La mayoría de los trabajos que se encuentran en la bibliografía sobre austenización de microestructuras ferrítico-perlíticas, se han realizado en aceros de bajo contenido en carbono ($<0.20\%C$). En estos aceros, el proceso de austenización se puede dividir en tres etapas: 1) rápida disolución de la perlita, 2) crecimiento de los granos de austenita ricos en carbono, consumiendo la ferrita y 3) homogeneización de los elementos aleantes. La disolución de ambas fases iniciales está controlada, principalmente, por la difusión de carbono en la austenita formada [64, 22, 66, 25, 26, 28, 33, 34, 62, 68, 46, 50, 51, 55, 56]. La presencia de elementos sustitucionales (Mn, Cr, etc.) puede ralentizar la cinética de crecimiento de la austenita, sobre todo, a bajas temperaturas [22, 25, 26, 28, 32, 33, 36, 59, 62, 50, 51, 55, 56]. Más aún, puede producirse un cambio en el mecanismo de difusión que

controla la cinética de la transformación, pasando a depender de la difusión de estos elementos sustitucionales en ferrita [26, 28, 32, 33, 35, 36, 59, 62, 50, 51, 55, 56], fase en la que la difusión de estos elementos aleantes es más rápida que en la austenita.

En algunos casos, se ha observado que una vez que las fronteras de grano están saturadas, la austenita puede crecer hacia el centro del grano ferrítico con morfología *Widmānstätten* [34, 62]. Esta morfología es parecida a la que puede encontrarse durante la transformación inversa ($\gamma \rightarrow \alpha$) a bajas temperaturas (773-873K).

Muchos de los autores que estudian la austenización de microestructuras de perlita y ferrita, sólo se centran en la transformación desde ferrita a austenita, bien porque hay muy poca perlita en la microestructura inicial o porque la transformación de la perlita ocurre de forma tan rápida que cuando el sistema ha alcanzado la temperatura de estudio, la perlita se ha disuelto [44, 51, 52, 54, 55, 56]

Microestructura inicial de ferrita

La nucleación ocurre en los bordes de grano ferrítico y su crecimiento se produce de forma rápida, a velocidades características de las transformaciones masivas [22, 39, 75]. El intervalo de temperaturas en el que se produce esta transformación es muy estrecho (5-10K). Sin embargo, la presencia de elementos aleantes como el Mn, P o Cr, disminuyen la temperatura de inicio de la transformación (A_{e1}), pudiendo ampliar este intervalo hasta 50K [39].

Microestructuras Iniciales de martensita o bainita

Durante el proceso de austenización, si el calentamiento no se realiza de forma rápida, esta fase se suele revenir, descomponiéndose en una microestructura de ferrita y carburos de hierro. Bajo estas circunstancias, la nucleación ocurre de forma parecida a las microestructuras de ferrita y cementita, es decir, en los carburos situados en los bordes de grano ferrítico y más avanzada la transformación en el tiempo, en el resto de los carburos situados en posiciones intragranulares [58, 24], aunque algunos autores han referenciado nucleación indistintamente en ambos lugares [36, 67]. Cuando la velocidad es tan rápida que la martensita o bainita no se descompone, la nucleación parece ocurrir en los bordes de grano austenítico original [36]. Por último, a través de observaciones experimentales parece

que el ritmo de nucleación es mayor en microestructuras martensíticas que en bainíticas [24].

Se han observado dos formas de crecimiento de los núcleos de austenita formados en la frontera de grano que dan lugar a dos morfologías diferentes: granular [58] o acicular [36, 24]. Sin embargo, los que nuclean en el interior de los granos austeníticos originarios, suelen crecer sólo de forma acicular [58, 24, 67, 34, 36]. Velocidades de calentamiento lentas y bajas temperaturas de austenización, parecen favorecer la aparición de estas microestructuras aciculares a través de la potenciación de los lugares de nucleación intragranulares. En algunos casos, se ha advertido que con el tiempo, estas microestructuras aciculares tienden a formas globulares [24].

Cuando en la microestructura inicial hay austenita retenida⁷, esta austenita sirve como germen para el desarrollo posterior de la transformación por encima de A_{e1} [57]. Al igual que cuando se austenizan otras microestructuras, el crecimiento puede estar controlado por difusión de carbono, difusión de elementos sustitucionales o una combinación de ambos dependiendo de la temperatura de formación estudiada [67, 36].

1.2.2. CRECIMIENTO DE GRANO AUSTENÍTICO

1.2.2.1. Importancia del tamaño de grano austenítico (TGA)

Una vez completado el proceso de austenización, toda la microestructura está compuesta por granos de austenita. La importancia de conocer el tamaño de grano austenítico (TGA) del acero reside en que para estudiar las transformaciones de fase que tienen lugar en el enfriamiento es suficiente con determinar este parámetro y el estado de disolución de los compuestos intersticiales.

El TGA ejerce una influencia muy importante sobre las transformaciones de fase. Durante un tratamiento isotérmico, el TGA no afecta a la nucleación, pero modifica considerablemente la cinética de crecimiento, que es tanto más lenta cuanto mayor es el tamaño. Además, un

⁷ Si el contenido en carbono dentro de la austenita es muy elevado (la austenita es muy estable), puede suceder que durante un temple, no se transforme a martensita. Esta austenita no transformada y presente a temperatura ambiente se denomina austenita retenida.

aumento del *TGA*, beneficia la formación de las fases que nuclean intragranularmente (por ejemplo, la ferrita idiomórfica [1-4] o la ferrita acicular [12]) en detrimento de las que lo hacen en los límites de grano austenítico (ferrita alotriomórfica [11], perlita [7] o bainita [16-18]). Durante un enfriamiento continuo, un tamaño de grano grande desplaza los frentes de transformación de todas las fases hacia tiempos mayores en un diagrama de transformación en enfriamiento continuo, *CCT* (del inglés '*Continuous Cooling Transformation*'), es decir, se aumenta la templabilidad del acero.

Como las propiedades mecánicas de un acero dependen del tipo y fracción de volumen de las fases presentes en la microestructura, estas propiedades van a depender directamente del tamaño de grano original de la austenita. El establecimiento de las relaciones cuantitativas entre las propiedades mecánicas y la microestructura de los aceros ha sido objeto de numerosas investigaciones y ha contribuido en gran medida al desarrollo de la metalurgia física de los aceros. Las primeras relaciones empíricas entre el límite elástico y el *TGA* fueron descritas por *Hall* en 1951 [219, 220] y por *Petch* en 1953 [221], desde entonces, el número de trabajos publicados en relación con este tema ha sido elevado.

En consecuencia, dada la relación directa con la microestructura final y, por lo tanto, con las propiedades de los aceros, el estudio de la evolución del *TGA* durante el calentamiento es fundamental dentro de la metalurgia de los aceros.

1.2.2.2. Revelado de las fronteras de grano austenítico

Una vez destacada su importancia y debido a que en la mayoría de los aceros la austenita es una fase que sólo se observa y es estable a alta temperatura, es necesario buscar técnicas metalográficas que permitan revelar las fronteras de grano austenítico y, posteriormente, cuantificar el *TGA* a temperatura ambiente.

La determinación del *TGA* comporta dos etapas: primera, el revelado de las fronteras de grano austenítico y segunda, la propia medida del *TGA*. Hoy en día, los métodos para medir de una forma precisa el *TGA* están bien determinados. Por el contrario, la técnica de revelado, depende de la composición química del acero, el tratamiento térmico y de otros factores que no están claramente identificados. En la literatura existen múltiples trabajos en los que se presentan métodos para revelar las fronteras de grano. Algunas de estas técnicas se pueden aplicar a un número elevado de aceros, mientras que otras están destinadas a un grupo restringido de aceros.

Los métodos generalmente utilizados se basan en procedimientos indirectos que, combinando tratamientos térmicos y técnicas metalográficas, permiten revelar las fronteras a temperatura ambiente. Algunos de los métodos más utilizados son: 1) el ataque químico de microestructuras templadas y revenidas [222-228]; 2) el ajuste de los tratamientos post-austenización para favorecer la formación de una fina capa de ferrita⁸ o cementita⁹ alotriomórficas en las fronteras de grano austenítico [229-231], 3) el ataque por oxidación [223, 229-232] y 4) el ataque térmico [231-237].

En un trabajo reciente [238], se ha comprobado que el método conocido como ‘ataque térmico’ es, de entre todos los expuestos anteriormente, el más rápido y eficaz para revelar las fronteras de grano austenítico. Otro método que también resulta eficaz, pero con mayores limitaciones, es el ataque químico de microestructuras martensíticas revenidas mediante una solución química de ácido pícrico saturado en agua más un agente humectante.

1.2.2.3. Revisión de la literatura científica

Las referencias más antiguas que se han encontrado sobre el estudio del crecimiento de agregados celulares similares a una muestra metálica policristalina, datan del Siglo XVII y estaban basados en modelos de espuma [249, 250]

La primera mención que se ha encontrado en la literatura sobre la microestructura interna de un metal data de 1775 (en este caso, una aleación de hierro [239, 255]). *Grignon* representaba las unidades de granos cristalinos como poliedros de 14 caras, 2 hexagonales y 12 cuadriláteras. Sin embargo, esta forma de ver la microestructura interna no es muy adecuada ya que no es posible rellenar el espacio mediante la traslación de esta unidad poliédrica.

⁸Se denomina ferrita alotriomórfica al hierro α que se forma en las fronteras de grano austenítico primigenio cuando se realiza un tratamiento isotérmico por debajo de Ae_3 o un enfriamiento lento en aceros hipoeutectoides ($<0.78\%C$),

⁹ Se denomina cementita alotriomórfica al carburo de hierro que se forma en las fronteras de grano austenítico primigenio cuando se realiza un tratamiento isotérmico por debajo de Ac_m o un enfriamiento lento en aceros hipereutectoides ($0.78\%C < 2.1$),

Años más tarde, bien entrado el Siglo XIX los investigadores se empezaron a preguntar por la microestructura que separaba los granos (fronteras de grano). Algunas teorías empezaron a postular que en ellas se encontraba la clave para explicar el crecimiento de grano [251, 254]. La primera teoría acerca de su microestructura, y que fue aceptada durante muchos años, es la ‘teoría del cemento amorfo’ [240-242, 254]. Más tarde pasó a describirse como una fina capa amorfa con las características del material vítreo [242-244] que tenía las mismas propiedades mecánicas que los materiales amorfos. El descubrimiento en 1895 de los rayos X por *Wilhelm Conrad Roentgen*, hizo posible que a partir de entonces se revelaran algunos secretos ocultos sobre la estructura interna de la materia, que permitieron avanzar en el concepto de grano cristalino y frontera de grano.

En 1929, se propone la ‘teoría de red transicional’ [245]. Según esta teoría, dos granos cristalinos se encuentran separados por una región en la que los átomos presentan un menor orden que en el interior de los granos. El grado de desorden atómico en la frontera sería tanto mayor, cuanto mayor es la desorientación entre los granos que forman dicha frontera. La frontera de grano es una región de transición entre dos orientaciones cristalográficas distintas. Desde una perspectiva parecida a como describe la frontera de grano el modelo de ‘red transaccional’, otros autores interpretaron la frontera de grano como una sucesión de defectos (dislocaciones) [246-248, 130]. Esta visión de la frontera de grano, permitió realizar algunos cálculos sencillos para estimar su energía en función del ángulo de desorientación entre granos, cuando la frontera es de ángulo bajo ($<15^\circ$) [248, 130]). En este caso, se pueden representar de forma más o menos sencilla como una combinación de dislocaciones. En fronteras de ángulo alto, la densidad de dislocaciones es tan elevada que complica el cálculo. La descripción de este tipo de fronteras era más problemática. *Kronberg* y *Wilson* [260] se dieron cuenta de que algunas fronteras de ángulo alto presentaban un alto grado de ajuste, lo que llevó a desarrollar una teoría sobre ‘posiciones de red coincidentes’ (CSL ‘*coincidence site lattice*’) para describir estas fronteras de grano especiales¹⁰. Sin embargo, en la mayoría de las fronteras de ángulo alto, el grado de ajuste es pequeñísimo. Estas ‘fronteras especiales’ se distinguen de las ‘aleatorias’ por tener una baja energía (como las fronteras de ángulo bajo). En la literatura se pueden encontrar otros modelos desarrollados en las últimas décadas [261, 262, 263, 264]. Sin embargo, estos modelos sólo se pueden aplicar para describir un número limitado de fronteras de grano.

¹⁰ Las fronteras de ángulo alto ($>\sim 15^\circ$) se caracterizan mediante un número, Σ . Cuanto menor es ese número mayor es la coincidencia de sitios o el ajuste entre granos adyacentes. Se suelen considerar fronteras especiales aquellas con $\Sigma \leq 29$ [264]. El resto, son fronteras aleatorias.

A finales de los años 50, la teoría más aceptada para explicar por qué se producía el crecimiento de los granos en los metales, habría sido la ya avanzada a principios de siglo por *Ewing* y *Rosenhain* [251, 254], se refería a la energía asociada con la superficie de frontera de grano. El efecto de las fronteras se podría explicar de forma sencilla acudiendo al principio de mínima energía¹¹. Supongamos un sistema policristalino como, por ejemplo, una microestructura de granos austeníticos. Si se supone, de forma ideal, que cada grano cristalino es perfecto y está libre de defectos, de tal forma que se encuentra en equilibrio termodinámico (mínimo de energía) a una cierta temperatura T^γ de austenización (se supone que el tiempo de mantenimiento no afecta a este estado de equilibrio). Si se considera ahora todo el sistema (conjunto de granos cristalinos), se estará fuera del equilibrio, porque existirán defectos en su interior (fronteras de grano). Como cualquier sistema fuera del equilibrio, el conjunto de granos tenderá hacia su mínimo de energía eliminando las fronteras de grano. Por esta razón, si se calentara el sistema hasta una temperatura y se mantuviera durante un tiempo suficientemente largo, la muestra policristalina tendería a una situación monocristalina (que no tiene fronteras de grano ni, por lo tanto, defectos).

Beck y colaboradores [108] fueron los primeros en observar experimentalmente que el diámetro medio de los granos en una muestra de aluminio puro, variaba de acuerdo con la ley, $D = Kt^n$, donde K es una constante dependiente de la temperatura y t es el tiempo a una temperatura dada. El exponente n tiende a 0.5 a medida que se aumenta la temperatura. De acuerdo con el párrafo anterior, *Beck* dedujo que si se asume que el ritmo de crecimiento es proporcional a la energía de la superficie de frontera de grano por unidad de volumen, se obtiene una ley para el crecimiento de grano con $n=0.5$. Más tarde, otros autores como *Burke* [94], *Turnbull* [156] y *Smoluchowski* [157], dedujeron teóricamente que el diámetro medio de los granos en el interior de un metal puro crece de forma parabólica con el tiempo, $D = (D_0^2 + kt)^{1/2} \approx k't^{1/2}$ donde D_0 es el tamaño de grano inicial y k y k' una constantes de pendientes de la temperatura. En sus modelos, el movimiento de migración se producía por un proceso de transporte de átomos a través de la frontera de grano por una diferencia de presión debida a la curvatura de la misma. La frontera tiende a migrar hacia su centro de curvatura, reduciendo el área y, por lo tanto, la energía asociada a ella. El siguiente paso lo dieron estudios como los de *Feltham* [140], *Hillert* [78] y *Louat* [126] que consideraban un grano promedio en una distribución. Sus trabajos llegaban a la misma

¹¹ Según el principio de mínima energía, todos los sistemas materiales tienden a evolucionar en el sentido en el que disminuyen su energía.

relación parabólica que *Burke, Turnbull y Smoluchowski*, ya que, como pusieron en evidencia trabajos posteriores, no tenían en cuenta restricciones topológicas o movilidads anisótropas.

A pesar de que los autores anteriormente citados fueron capaces de deducir una expresión para describir el crecimiento de grano austenítico en metales puros, que predecía una tendencia parabólica con el tiempo, diversos estudios experimentales a lo largo de la última mitad de siglo, en aceros o hierro [91, 194, 113, 191, 122, 106, 120, 192, 131, 117, 164, 168, 110, 213, 144, 178, 119, 158], aluminio [108], estaño [181], cadmio [193], bismuto [189], plata [189], zinc [189] latón [94, 93] o plomo [123, 124, 125, 189] han observado valores de n menores que el valor teórico 0.5.

Existen diversas razones por las que las predicciones teóricas y experimentales pueden no coincidir. En los últimos 50 años, diversos estudios experimentales han puesto de relieve estas posibles razones y algunos estudios teóricos han intentado predecir su influencia de forma combinada o separadamente. Algunos de los posibles factores encontrados en la literatura son: 1) *Impurezas en solución sólida segregadas en los bordes de grano* [197, 123, 124, 187, 180, 125, 188, 181, 193, 189, 190, 122, 196, 218, 192, 217]. 2) *Partículas de segunda fase que pinzan las fronteras de grano* [92, 107, 94, 93, 78, 79, 147, 89, 113, 189, 191, 190, 90, 77, 112, 132, 137, 151, 111, 162, 163, 127, 87, 128, 129, 149, 114, 150, 82, 120, 121, 118, 95, 88, 136, 116, 105, 97, 166, 131, 133, 117, 165, 109, 169, 161, 98, 186, 152, 104, 110]. 3) *Restricciones topológicas relacionadas con la distribución de granos* [107, 84, 83, 101, 115, 134, 102, 80, 212, 213, 211, 171, 252, 253, 257]. 4) *Texturas* (efecto de la existencia de orientaciones, energías, movilidads variables de unas fronteras a otras) [127, 81, 85, 86, 135, 154, 186, 183, 167, 172, 256]. 5) *Espesor de la muestra* [108, 190].

Se puede advertir que existen multitud de factores que afectan al movimiento de las fronteras durante el crecimiento de grano. La complejidad de esta transformación es muy elevada y hasta la fecha no existe ningún modelo general realista que sea capaz de tener en cuenta todos los mecanismos que actúan durante el crecimiento de las fronteras. Así, se ha encontrado que muchos de los estudios optan por determinar experimentalmente el exponente característico, n , de la ecuación de *Beck* [108], así como la energía de activación aparente del proceso implícita en K . Estos dos parámetros son posteriormente interpretados en función de su valor con respecto a otros estudios similares, así como en función de los mecanismos que puedan estar actuando.

1.3. Motivaciones para la realización de este trabajo

Desde sus primeros pasos, la ciencia ha tratado de buscar una explicación de todos los fenómenos naturales partiendo de un pequeño número de principios básicos. Cinco siglos antes de Cristo, los filósofos griegos se preguntaban si la materia podía ser dividida indefinidamente o si llegaría a un punto que tales partículas fueran indivisibles. Es así como el geómetra griego, *Demócrito de Abderea*, formuló la teoría, según la cual, la materia se compone de partículas indivisibles, a las que llamó átomos (del griego 'átomo', indivisible).

Los griegos pusieron las bases del pensamiento racional y del método científico, pero la ciencia ha avanzado mucho desde entonces, fundamentalmente en el último siglo. Al igual que en otros campos de la ciencia, el conocimiento científico dentro del campo de los materiales ha evolucionado gracias, en gran medida, al desarrollo de nuevas y mejores técnicas que nos permiten indagar en la materia. El estudio y modelización de los procesos y transformaciones que se aplican a los materiales con el objetivo de optimizar sus propiedades, es un campo de investigación de alto interés científico y tecnológico y al que se están dedicando importantes esfuerzos durante los últimos quince años.

A continuación se profundiza en las razones que nos han llevado a la realización de este trabajo de investigación.

1.3.1. Proceso de austenización

Hasta ahora, se han discutido las posibles razones por las que el proceso de austenización de un acero no han sido fuente de un gran número de investigaciones. Se sabe, que desde un punto de vista industrial es fundamental conocer la influencia de los parámetros o factores que determinan que el producto obtenido tenga las propiedades deseadas. La caracterización inicial de la microestructura es, de acuerdo con esto, fundamental. Por otro lado, el número de ensayos previos que son necesarios para conocer la influencia de cada uno de estos factores, puede encarecer el producto hasta extremos inimaginables. Por esta razón, en las últimas décadas se han hecho múltiples intentos por obtener modelos físico-matemáticos que predigan las transformaciones de fase en estado sólido que se van a producir durante los tratamientos termomecánicos de un acero con una composición y una microestructura inicial dadas.

La mayoría de los trabajos publicados hasta la fecha sobre el proceso de austenización, se han centrado en las transformaciones que ocurren durante un mantenimiento isotérmico [64, 22, 23, 31, 40, 46, 50, 39, 66, 65, 25, 26, 28, 32, 33, 34, 35, 36, 59, 62, 37, 51, 55, 56, 44, 60, 63, 61, 24, 38, 41, 43, 45, 48, 40, 67, 57]. La mayoría de estos trabajos, se encuentran con el problema de que después de austenizar hasta la región $\alpha+\gamma$, parte de la austenita se ha transformado durante el calentamiento. Esto impide estudiar el proceso de nucleación, cuya influencia sobre el resto de la transformación es primordial. Este hecho se refleja de una forma muy acusada cuando en la microestructura inicial se encuentra la perlita. En estos casos, cuando el sistema alcanza la temperatura del isotérmico, toda ella se ha transformado ya en austenita. Por esta razón, la mayoría de los trabajos o bien optan por estudiar la transformación cerca de la temperatura A_{c_1} (temperaturas en las que la transformación es más lenta porque está controlada por la difusión de los elementos sustitucionales) o bien obvian la parte de la transformación que se produce desde A_{c_1} hasta la temperatura de estudio..

Se hace por tanto necesaria la realización de nuevas investigaciones que permitan caracterizar y modelizar el proceso de austenización en calentamiento continuo. Hasta la fecha sólo unos pocos han tratado la austenización en calentamiento continuo [21, 58, 42, 44, 47, 68, 49, 52, 54, 71-76]. Una significativa y muy reciente participación en estas investigaciones proviene del Grupo de Transformaciones de Fase en Estado Sólido (*GITFES*), al que pertenezco y en el marco del cual se han realizado las investigaciones de este trabajo de Tesis Doctoral [71-76]. La mayoría de las investigaciones sobre este tema corresponden a trabajos experimentales o son modelos basados en datos experimentales: cálculo de temperaturas de inicio (A_{c_1}) y fin (A_{c_3}) de la transformación [21, 58, 42, 47] o ajustes experimentales basados en la ecuación de *Avrami* [68, 54]. Muy pocos incluyen modelos teóricos formales y algunos consideran únicamente la homogeneización de austenita eutectoide [54, 44] (aunque las condiciones de frontera no son incorrectas), es decir, sólo estudian la transformación de la fase ferrita, y no tienen en cuenta la disolución de la perlita. Son destacables en este sentido algunos de los trabajos publicados recientemente por miembros de *GITFES*, en los que se ha modelizado la formación de austenita desde perlita [72, 73, 74, 76] y hierro puro [75]. Sin embargo, sólo dos trabajos han hecho un intento por modelizar las transformaciones de fase que tienen lugar en un acero con microestructura inicial de ferrita y perlita. En uno de ellos [49] se incluye el proceso de disolución de la perlita, aunque de una forma muy simplificada, sin tener en cuenta la influencia, probada, de su microestructura inicial. Por el contrario, en el otro trabajo [76], la modelización del proceso de transformación de la ferrita en austenita (u homogeneización

de la austenita rica en carbono), está basado en datos experimentales isotérmicos obtenidos por otros autores [65], lo que limita su validez.

En este trabajo se presenta por primera vez un modelo cinético de transformación basado en cálculos termodinámicos, que predice la formación de austenita en calentamiento continuo en un acero bajo en carbono (0.11%C) desde la temperatura Ac_1 hasta la temperatura Ac_3 , para distintas velocidades de calentamiento y partiendo de una microestructura inicial de ferrita y perlita.

1.3.2. Crecimiento de grano austenítico

El tamaño de grano austenítico original de la muestra condiciona directamente ciertos parámetros morfológicos y el tipo de fases que se van a formar durante los tratamientos posteriores, tanto isotérmicos como anisotérmicos y, en consecuencia, influye directamente sobre las propiedades finales del acero (*apartado 1.2.2.1*). Esta realidad justifica que el estudio del crecimiento de grano austenítico haya sido fuente de numerosos trabajos de investigación desde mediados del siglo pasado y que su número haya ido incrementándose hasta nuestros días.

Con el desarrollo de los aceros microaleados (aceros aleados con pequeñas cantidades de elementos como el titanio, niobio o vanadio) a comienzos de los años sesenta, se estimuló aún más el estudio de las relaciones microestructura-propiedades mecánicas, lo que condujo a la aparición de una amplia gama de aceros estructurales de alta resistencia y baja aleación (*HSLA – ‘High Strength Low Alloy’*). La aparición de este tipo de aceros estaba motivada por la necesidad de obtener microestructuras más refinadas como único medio reconocido para mejorar tanto la resistencia como la tenacidad. Este tipo de aceros, han encontrado aplicación en la industria del automóvil, construcción, petrolífera y en vasijas para reactores nucleares, entre otras. La aparición de este tipo de aceros introdujo la necesidad de conocer cómo afectan estos microaleantes a las transformaciones de fase y, en particular, a la evolución del *TGA* durante un calentamiento o mantenimiento isotérmico.

Aunque los pioneros dentro de este campo de investigación se limitaron, inicialmente a metales puros, pronto se dieron cuenta de que el problema era mucho más complejo y que existían multitud de factores que no se habían tenido en cuenta: impurezas, partículas de segunda fase, texturas, restricciones topológicas, tamaño de las muestras (*apartado*

1.2.2.3). Cada uno de estos factores constituye por si mismo un campo de trabajo muy extenso. Por ejemplo, desde mediados de siglo se sabe que la presencia de partículas de segunda fase en la matriz, pinza las fronteras de grano impidiendo su crecimiento [92]. Además, se ha observado que existen gran número de variables que afectan a la interacción frontera/partícula: tamaño [107], forma [129, 149, 150, 166] composición y fracción de volumen de las partículas [128], orientación de la partícula respecto de la frontera (para partículas no esféricas) [129, 149, 150, 166], coherencia de la partícula con la matriz [137, 149], distribución de las partículas en la matriz (al azar, en esquina de grano, etc.) [87, 118, 166], el mecanismo que controla la coalescencia de las partículas [138, 169, 259], la interacción entre partícula y el tipo de frontera (ángulo bajo, alto, especial) [163, 186], etc.

En los últimos años, con ayuda de ordenadores cada vez más potentes, están proliferando los estudios apoyados en simulaciones. El método más utilizado habitualmente, es el de Monte Carlo. Este tipo de modelos parte de una red de fronteras de grano cuyo movimiento individual es simulado numéricamente y se basa en saltos aleatorios. Son generalmente complejos y largos de procesar. Por esta razón, sólo se suelen estudiar casos individuales en los que uno o dos factores de los expuestos anteriormente intervienen en la modelización. El número de granos incluidos suele ser reducido lo que impide dar conclusiones definitivas.

Por último, casi la totalidad de los trabajos, tanto experimentales como teóricos, que se encuentran en la literatura científica, realizan estudios en el isotérmico: la muestra se calienta hasta una determinada temperatura a una cierta velocidad (que no se suele reflejar en los trabajos) y se deja evolucionar en el tiempo. Sin embargo, se da por hecho que la velocidad de calentamiento no va a influir en el tamaño de grano que exista al comienzo del tratamiento isotérmico, lo cual puede no ser del todo cierto dependiendo del tipo de acero (presencia de impurezas o partículas de segunda fase), la velocidad de calentamiento y la temperatura del isotérmico.

Sólo se han encontrado dos trabajos en la bibliografía en los que se intenta predecir el crecimiento del grano austenítico durante un calentamiento continuo. *Anelli* [210], basado en un modelo propuesto por *Denis* [215], que a su vez estaba basado en el principio de aditividad [198], propone una forma de calcular el tamaño de grano austenítico durante un calentamiento, conocidas previamente las ecuaciones que describen el comportamiento isotérmico del acero motivo de estudio. *Jiao* obtuvo experimentalmente las ecuaciones isotérmicas que describían la evolución de su acero [212-213] y, posteriormente, aplicó este método para predecir la evolución del tamaño de grano a 1K/s [211]. Sin embargo, de

acuerdo con *Lusk* [200], las ecuaciones isotérmicas que describen el ritmo de crecimiento de grano austenítico en su acero, no cumplen los requisitos para que se pueda aplicar dicho principio, por lo que los resultados de este trabajo son de dudosa validez.

Se ha visto que existen multitud de factores que afectan al movimiento de las fronteras durante el crecimiento de grano (*apartado 1.2.2.3*). La complejidad del sistema que se pretende investigar es tan elevada que hasta la fecha no existe ningún modelo general que sea capaz de tener en cuenta todos los mecanismos que actúan durante el movimiento de las fronteras. Ante la dificultad para predecir el proceso, muchos investigadores optan por acudir a modelos semi-empíricos en los que determinan los parámetros n y K característicos de la ecuación de crecimiento de grano $D = Kt^n$ [108] para, posteriormente, interpretar su valor. La realización de este trabajo experimental conlleva la inversión de mucho tiempo para: 1) realizar los tratamientos térmicos, 2) revelar las fronteras de grano, 3) medir el TGA y 4) determinar los parámetros característicos de la ecuación de crecimiento de grano para cada temperatura de estudio. Investigaciones del tipo que se presentan en este trabajo son de gran importancia para la industria metalúrgica porque para ella es fundamental conocer, *a priori*, cómo se van a comportar sus materiales en la fabricación. Realizar un trabajo previo como el descrito anteriormente supondría la dedicación de personas altamente cualificadas y, en definitiva, costes económicos que, generalmente, la industria no está dispuesta a afrontar. En este sentido, la obtención de modelos con una base teórica sólida que predigan el crecimiento de grano austenítico en función de la composición es fundamental. Por todas estas razones, el estudio del crecimiento de grano austenítico es, hoy en día, un tema de investigación abierto de gran interés tanto en el ámbito científico como tecnológico.

En este trabajo se va presentar un modelo cinético para predecir el crecimiento de grano austenítico en un acero bajo en carbono (0.11%C) y microaleado con niobio (0.031%Nb), durante el calentamiento continuo a distintas velocidades de calentamiento en un intervalo de temperaturas desde Ac_3 hasta 1523K. Se considerarán los factores más importantes que, de acuerdo con la literatura, van a afectar la movilidad de las fronteras de grano en este tipo de aceros, como son: las partículas de segunda fase y las impurezas en solución sólida.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. EQUIPOS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	33
2.1.1. DILATÓMETRO DE ALTA RESOLUCIÓN.....	33
2.1.1.1. Descripción del equipo.....	33
2.1.1.2. Las muestras dilatométricas.....	37
2.1.1.3. Tratamientos térmicos.....	37
2.1.1.3.1. Cálculo de las temperaturas de transformación Ac_1 y Ac_3	38
2.1.1.3.2. Estudio de la evolución de la fracción de volumen, V_T^γ	39
2.1.1.3.3. Estudio del crecimiento de grano austenítico: revelado de las fronteras de grano, preparación de las muestras y tratamientos térmicos utilizados.....	41
2.1.2. MICROSCOPIA ÓPTICA.....	46
2.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).....	46
2.1.3.1. Réplicas.....	47
2.1.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	50
2.1.5. METALOGRAFÍA CUANTITATIVA.....	50
2.1.5.1. Análisis de la austenita formada.....	51
2.1.5.1.1. Método dilatométrico.....	51
2.1.5.1.2. Método metalográfico usual.....	52
2.1.5.2. Análisis del tamaño de grano austenítico (TGA).....	53
2.1.5.3. Caracterización de la microestructura inicial.....	57
2.1.5.3.1. Fracción de volumen.....	58
2.1.5.3.2. Caracterización de la perlita: espaciado interlaminar, σ_0 , y superficie por unidad de volumen de colonia de perlita, $S_V^{P/P}$	58
2.1.6. CÁLCULO DE ERRORES.....	63
2.2. MATERIALES.....	65

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización de este trabajo, ha sido necesario el manejo de diversos equipos, técnicas experimentales y materiales que se detallarán a lo largo de este capítulo.

Desde un punto de vista experimental los tratamientos térmicos se han realizado con ayuda del sistema de calentamiento/enfriamiento de un dilatómetro de alta resolución. Las microestructuras se han revelado utilizando diversos ataques químicos y térmicos. Éstas, se han caracterizado a partir de las curvas dilatométricas obtenidas en cada ensayo térmico realizado en el dilatómetro y con la ayuda de la microscopía óptica y electrónica de barrido y transmisión. Por último, estas microestructuras se han cuantificado mediante técnicas metalográficas usuales y un programa analizador de imágenes.

2.1. EQUIPOS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1.1. DILATÓMETRO DE ALTA RESOLUCIÓN

Como se verá a continuación, el sistema de calentamiento/enfriamiento de este equipo permite la realización de una gran variedad de ciclos térmicos con una extraordinaria fiabilidad y exactitud en el control de las temperaturas, tiempos y velocidades de calentamiento y enfriamiento. Además, este equipo permite detectar todas aquellas transformaciones de fase en estado sólido que impliquen un cambio en el parámetro de red que pueda dar lugar a contracciones o dilataciones macroscópicas de las muestras tratadas [65, 217, 226].



Figura 2.1.- Dilatómetro de alta resolución Adamel Lhomargy DT1000

2.1.1.1. Descripción del equipo

El dilatómetro de alta resolución 'Adamel Lhomargy DT1000' (**Figura 2.1**), permite controlar de forma automática y muy precisa ciclos térmicos muy complejos. Se pueden ensayar probetas sometidas a ciclos térmicos de ley lineal, con velocidades reales de calentamiento y enfriamiento comprendidas entre 0,01 y 200K/s. Asimismo se pueden aplicar ciclos térmicos sucesivos que combinen condiciones anisotérmicas e isotérmicas mediante la simple programación de los parámetros de velocidad, temperatura y tiempo. Estas características técnicas permiten ensayar temples ultra-rápidos.

El hecho de que el sistema de medida de la temperatura de la probeta se haga de forma directa mediante un termopar '*Chromel-Alumel*' soldado a la misma, limita la temperatura máxima de los ensayos a 1643K. Por otro lado, el equipo está preparado para efectuar tratamientos a bajas temperaturas que pueden llegar hasta los 77K para enfriamientos en nitrógeno líquido. El amplificador de señal termoeléctrica dispone de un compensador automático de punto frío.

El sistema de calentamiento consiste en un horno de radiación refrigerado por agua, formado por dos lámparas tubulares de cuarzo con filamentos de wolframio (**Figura 2.2b**). Ambas lámparas, situadas en el interior de un doble reflector elíptico de aluminio pulido, emiten una radiación que se focaliza directamente sobre la probeta de ensayo centrada en eje focal común del doble reflector. Con objeto de minimizar la oxidación o descarbonización producidos durante los calentamientos a altas temperaturas, las probetas se ensayan bajo condiciones de vacío de entre 10 y 1 Pa o en atmósferas protectoras enriquecidas con gases inertes, generalmente helio.

El sistema de enfriamiento de este equipo combina la acción refrigerante del aire comprimido, que es aplicado sobre las lámparas del horno para controlar y potenciar su enfriamiento, con la de un chorro de helio de caudal programado, que actúa directamente sobre toda la superficie de la probeta.

Las medidas de variación de longitud de la muestra se efectúan por medio de un captador inductivo *LVDT* que permite traducir los desplazamientos aplicados al núcleo de dicho captador en una tensión eléctrica proporcional a la variación de longitud (**Figura 2.2d y e**). El captador está constituido por una bobina primaria alimentada por la tensión de salida de un oscilador y por dos bobinas secundarias cuya tensión diferencial de salida está determinada por la posición del núcleo. La amplitud de esta tensión alternativa inducida es exactamente proporcional a la desviación respecto al punto medio de las bobinas. La señal alternativa de salida del captador es amplificada y posteriormente digitalizada, constituyendo, junto con los datos de temperatura procedente del termopar, la información necesaria para que el software de un ordenador acoplado al equipo visualice las curvas dilatómetricas en pantalla.

Los sistemas de registro del equipo permiten reproducir las curvas del ciclo térmico del ensayo ($T = f(t)$), las curvas de variación relativa de longitud de la muestra en función de la temperatura ($dL/L_0 = f(T)$) o del tiempo ($dL/L_0 = f(t)$), y las curvas derivadas de

análisis térmico y dilatación, tanto en función de la temperatura como del tiempo, $dT/dt = f(T)$ o $dT/dt = f(t)$ y $dL/dt = f(T)$ o $dL/dt = f(t)$.

La **Figura 2.3** reproduce el esquema general del equipo de dilatometría de alta resolución descrito anteriormente.

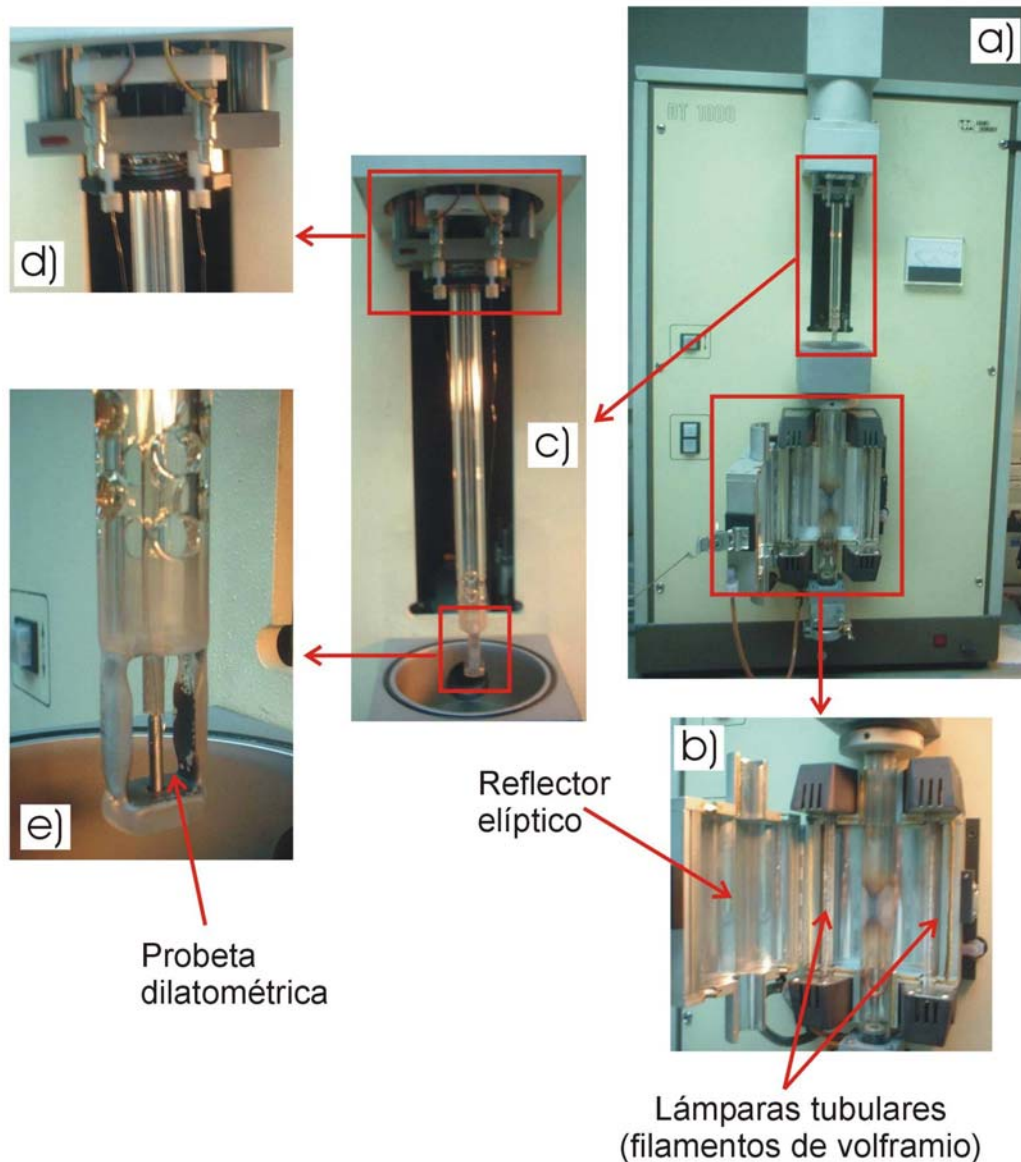


Figura 2.2.- a) Vista Frontal del dilatómetro; b) horno del dilatómetro; c) zona de montaje de la probeta; d) lugar donde van unidos los termopares al dilatómetro; e) lugar donde se monta la probeta dilatométrica.

En la **Figura 2.4** se muestra un ejemplo de curva dilatométrica tipo que se obtiene cuando se realiza un calentamiento continuo de un acero bajo en carbono similar al de este trabajo

hasta una temperatura de austenización dentro del campo γ . Durante el calentamiento, la microestructura inicial de perlita y ferrita, se convierte gradualmente en austenita. Mientras la transformación ocurre, la redistribución de los átomos da lugar a una contracción macroscópica de la muestra. Esta variación en la longitud de la muestra se refleja en la curva dilatométrica y nos permite detectar el intervalo de temperaturas entre las que tiene lugar esta transformación.

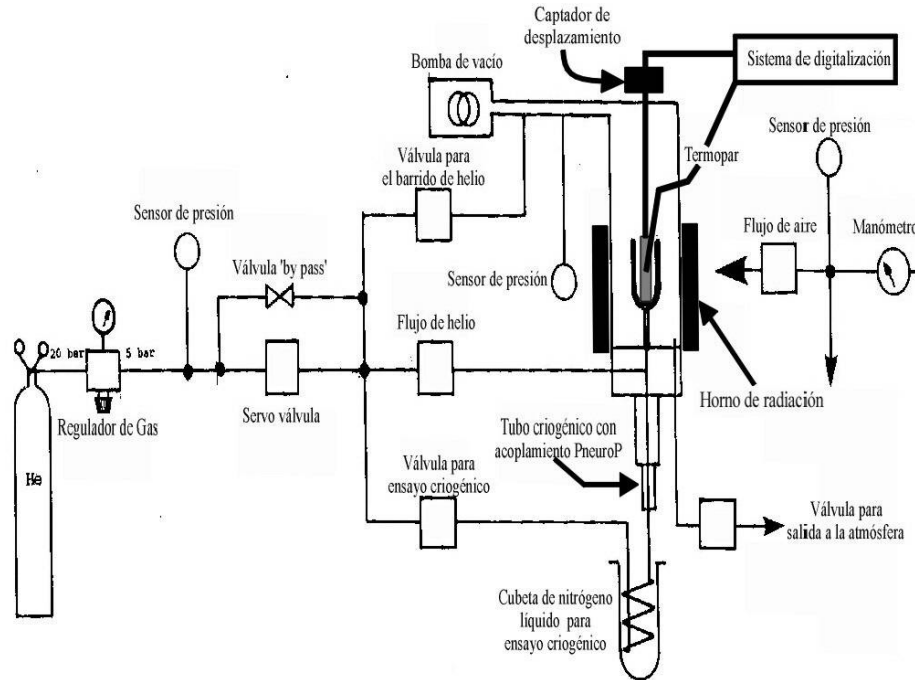


Figura 2.3.- Esquema del dilatómetro de alta resolución 'Adamel Lhomargy DT1000'.

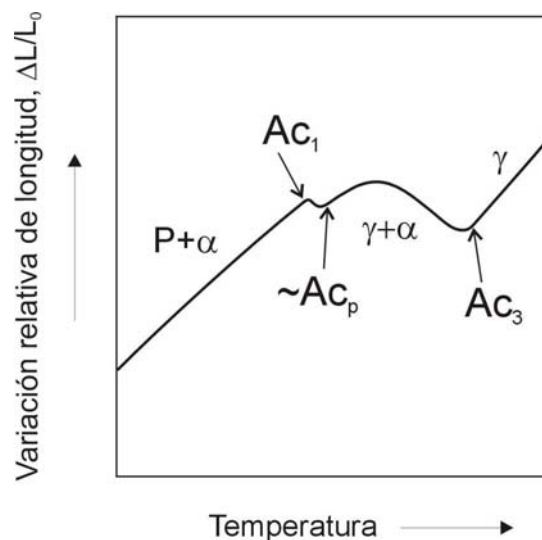


Figura 2.4.- Curva dilatométrica $dL/L_0 = f(T)$. Formación de austenita en calentamiento continuo en un acero bajo en carbono con una microestructura inicial de ferrita (α) y perlita (P).

2.1.1.2. Las muestras dilatométricas

Se utilizaron muestras cilíndricas de dos tamaños diferentes dependiendo del tipo de ensayo térmico realizado. Tanto para determinar las temperaturas de transformación (Ac_1 y Ac_3), como para estudiar la evolución de la fracción de volumen de austenita (V_T^γ), se ensayaron muestras de 12mm de longitud y 2mm de diámetro.

Para la determinación del tamaño de grano austenítico (TGA) se utilizaron muestras de 12mm de longitud por 3mm de diámetro. En la **Figura 2.5** se muestra una foto de los dos tipos de probetas que se van a ensayar. Muestras con tan poca masa aseguran una inercia térmica muy baja durante los tratamientos térmicos.

Tabla 2.1. Tipos de muestras utilizadas dependiendo del tipo de ensayo térmico realizado.

	Determinación Ac_1 , Ac_3	Evolución V_T^γ	Evolución TGA
Longitud, L_0	12mm	12mm	12mm
Diámetro, $2R_0$	2mm	2mm	3mm

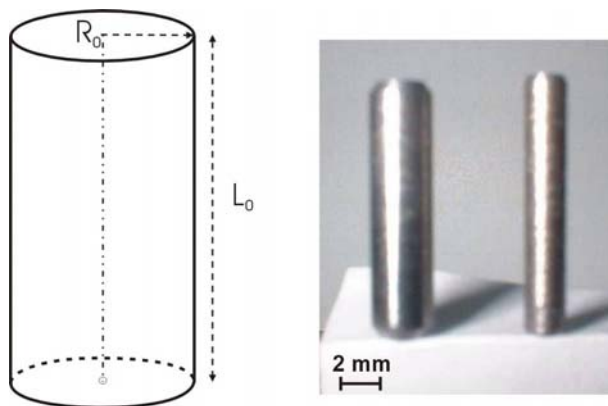


Figura 2.5.- Tipos de muestras utilizadas, 2 y 3mm de diámetro.

2.1.1.3. Tratamientos térmicos

Se programaron varios tipos de ensayos con ciclos térmicos diferentes con el fin de determinar los cuatro parámetros siguientes: las temperaturas Ac_1 y Ac_3 de transformación

que acotan el intervalo de temperaturas bifásico $\alpha+\gamma$, la fracción de volumen de austenita transformada (V_T^γ) y el tamaño de grano austenítico (TGA) por encima de Ac_3 .

Para determinar los tres primeros, las muestras se ensayaron a cuatro velocidades de calentamiento distintas: 10, 5, 0.5 y 0.05K/s, hasta la temperatura deseada y se templaron posteriormente hasta la temperatura ambiente. El TGA sólo se determinó en ensayos realizados a las tres velocidades de calentamiento más bajas.

A continuación, en tres apartados sucesivos, se describirán con detalle cada uno de los ensayos térmicos realizados para determinar, en cada caso, el valor de estos parámetros.

2.1.1.3.1. Cálculo de las temperaturas de transformación Ac_1 y Ac_3

Para poder estudiar la evolución de la fracción de volumen de austenita, V_T^γ , así como la evolución del TGA, es necesario conocer, primero, el intervalo de transformación en el que se produce cada uno de los dos procesos a cada velocidad de calentamiento. Las temperaturas de transformación que determinan este intervalo, denominadas Ac_1 (la inferior) y Ac_3 (la superior), como ya se ha comentado con anterioridad, están relacionadas con las temperaturas de equilibrio del diagrama de fases (Ae_1 y Ae_3), y su valor depende de la velocidad de calentamiento y de la propia morfología de la perlita [217, 227].

Para determinar estas temperaturas, se realizaron ocho ensayos en calentamiento continuo a cada una de las cuatro velocidades de estudio hasta sobrepasar la temperatura Ac_3 y se estudiaron las curvas dilatómetricas que representan la variación relativa de longitud en función de la temperatura ($dL/L_0 = f(T)$).

Durante el calentamiento, la temperatura a la cual la curva pierde su linealidad (inicio de la contracción macroscópica de la muestra) corresponde al inicio de la transformación, donde aparecen los primeros núcleos de austenita en la microestructura (**Figura 2.6**). Esta temperatura se denomina Ac_1 y, para una misma muestra, varía con la velocidad de calentamiento. A medida que transcurre el calentamiento, la transformación se va desarrollando hasta que se alcanza una temperatura a la que la contracción finaliza y la curva recupera su linealidad; a esta temperatura de transformación total se la denomina Ac_3 y también depende de la velocidad de calentamiento. En los aceros bajos en carbono, como

el acero motivo de estudio, es normal observar una diferenciación entre la disolución de la perlita y la de la ferrita cuando se calienta a bajas velocidades de calentamiento. Como se comentó en la introducción (*apartado 1.2.1.3*), en los aceros bajos en carbono (que presentan una pequeña fracción de volumen de perlita en su microestructura inicial), la disolución de la perlita y su transformación a austenita ocurre de forma muy rápida [228]. Tan rápida que, como se ve en la curva dilatométrica (**Figura 2.6**), su descomposición no se solapa con la de la ferrita, lo que permite su diferenciación en la curva dilatométrica. Este desdoblamiento facilita el estudio aislado de esta parte de la transformación. A la temperatura detectada dilatométricamente como el final de la descomposición aparente de la perlita, se la denomina Ac_p .

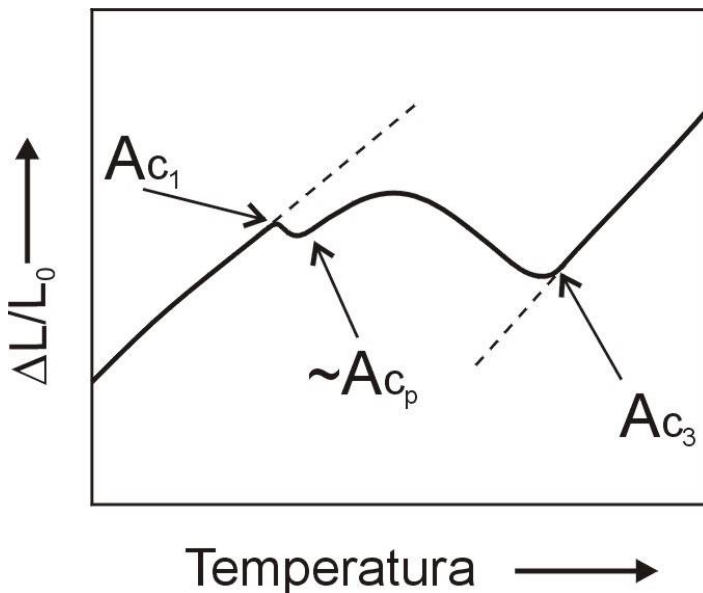


Figura 2.6.- Curva dilatométrica. Determinación de las temperaturas de transformación Ac_1 y Ac_3 .

El coeficiente de expansión térmica determina la pendiente de las rectas antes y después de la transformación. La presencia de carburos sin disolver en la matriz austenítica (intervalo de temperaturas por encima de Ac_3), puede dar lugar a una ligera expansión añadida durante su disolución.

2.1.1.3.2. Estudio de la evolución de la fracción de volumen, V_T^{γ}

Una vez que se han determinado las temperaturas de transformación que acotan el bifásico $\alpha+\gamma$ a cada velocidad de calentamiento, se está en disposición de programar una serie de ensayos que, experimentalmente, van a permitir conocer la evolución de la transformación.

La determinación de la evolución de la fracción de volumen a cada velocidad de calentamiento se llevará a cabo de dos maneras: 1) a partir de las curvas dilatométricas, utilizando la regla de la palanca, y 2) a través de un estudio metalográfico. Estos métodos serán descritos más adelante (*apartado 2.1.5.1.*). Los resultados obtenidos por ambos métodos serán comparados con el fin de comprobar la fiabilidad del método dilatométrico.

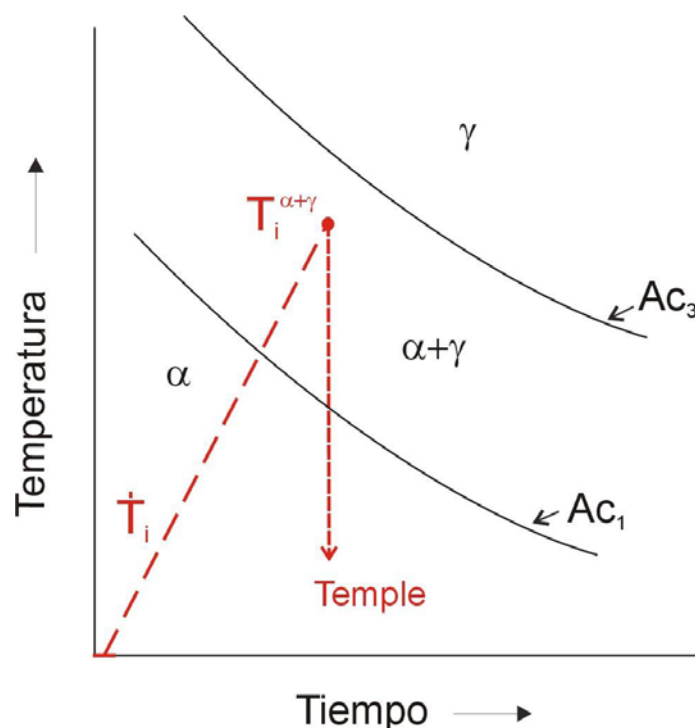


Figura 2.7.- Ciclo térmico ensayado para estudiar la evolución de la fracción de volumen de austenita.

Para la realización de los ensayos de determinación de V_T^γ , las muestras se calentaron de forma continua a una velocidad \dot{T}_i , en vacío de 1Pa, hasta las diferentes temperaturas preestablecidas, $T_i^{\alpha+\gamma}$, dentro del intervalo de transformación $\alpha + \gamma$ previamente determinado para cada velocidad de calentamiento (**Figura 2.7**). Una vez alcanzadas las citadas temperaturas del ciclo de calentamiento, las muestras se templaron hasta la temperatura ambiente con el fin de congelar la fracción de austenita, V_T^γ , formada a cada temperatura, la cual se transformará a martensita durante el enfriamiento para que pueda ser debidamente cuantificada por vía metalográfica. A cada velocidad de calentamiento, \dot{T}_i , se programaron varios ensayos a temperaturas comprendidas entre $Ac_1 - 5$ y $Ac_3 + 10$ con

el fin de barrer todo el intervalo desde el inicio hasta el fin de la transformación. En la **Tabla 2.2** se detallan todas las temperaturas $T_i^{\alpha+\gamma}$ ensayadas a cada una de las cuatro velocidades de calentamiento estudiadas.

Tabla 2.2. Temperaturas preseleccionadas para los ensayos realizados por calentamiento continuo en el bifásico ($\alpha + \gamma$), para estudiar la evolución de la fracción de volumen de austenita.

\dot{T}_i , K/s	Temperatura $T_i^{\alpha+\gamma}$, K
0.05	1001, 1006, 1027, 1043, 1059, 1083, 1107, 1141, 1165, 1169
0.5	1005, 1010, 1027, 1045, 1064, 1085, 1106, 1138, 1161, 1168
5	1012, 1017, 1031, 1057, 1085, 1102, 1121, 1154, 1171, 1175
10	1017, 1022, 1034, 1064, 1095, 1113, 1139, 1157, 1179, 1183

2.1.1.3.3. Estudio del crecimiento de grano austenítico: revelado de las fronteras de grano, preparación de las muestras y tratamientos térmicos utilizados

La formación de la fase austenita se ha completado, en A_{C_3} el acero tiene ya una microestructura totalmente austenítica. Calentamientos posteriores, por encima de esta temperatura de transformación, se traducirán en un aumento del TGA.

A continuación se detalla cómo se acometió el estudio de la evolución TGA. Primero se describe la técnica utilizada. A continuación se expone cómo se prepararon las muestras y cuáles fueron las condiciones aplicadas en los ensayos.

Revelado de las fronteras de grano austenítico. Ataque térmico

Probablemente, el método más utilizado en metalografía para revelar las fronteras de grano involucra el ataque químico con una solución saturada de ácido pícrico en agua [229]. Este ataque sólo es eficaz si la microestructura a temperatura ambiente es martensítica. Sin embargo, esta microestructura no es fácil de obtener cuando se trata de templear aceros bajos y ultra-bajos en carbono e, incluso, en aceros en los que se obtiene una microestructura martensítica, el método de ataque químico puede sin causas aparentemente justificables, no dar resultados satisfactorios. En trabajos anteriores [93] se ha podido comprobar que el ataque térmico resulta ser un método más fiable, operativo y eficaz. En

esencia, este método permite revelar el grano austenítico en una superficie pulida del material, simplemente por la acción de la propia temperatura sobre las fronteras de grano. En efecto, es conocido que en la intersección de una frontera de grano con una superficie inicialmente plana, se alcanza un equilibrio local entre la tensión superficial en la superficie libre, Y_{SL} , y la de la frontera de grano, Y_{FG} , que se expresa por la ecuación:

$$Y_{FG} = 2Y_{SL} \sin \theta \quad (1.1)$$

Donde θ es el ángulo entre la superficie libre en el punto donde comienza el surco o canal y un punto en la superficie libre lejos del surco.

Este equilibrio se alcanza casi instantáneamente a altas temperaturas, donde los procesos de difusión están más favorecidos. Como consecuencia, justo en la región por donde la frontera de grano emerge a la superficie, se forma un surco (**Figura 2.8a**). Estos canales en la superficie de la muestra se forman por transferencia de materia que, de forma preferente, se produce desde la frontera de grano hacia sus alrededores por mecanismos de transporte de masas (evaporación-condensación, difusión en volumen y difusión en superficie).

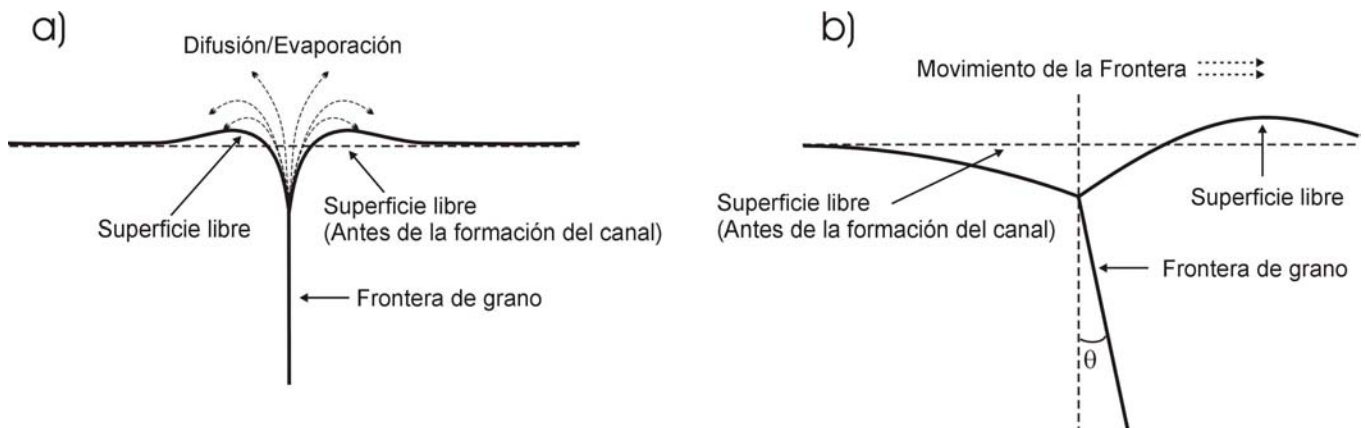


Figura 2.8.-a) Perfil de un surco estacionario formado en la superficie pulida de la muestra por ataque térmico, b) Perfil de un surco móvil.

La formación de estos canales en la superficie pulida de la muestra ha provocado que apareciera un debate en la literatura sobre si este hecho pudiera afectar a la movilidad de las fronteras de grano. *Mullins* [230], mostró que los canales en movimiento tienen un perfil diferente de los estacionarios (**Figura 2.8b**). Después de observar múltiples trazas de

canales en la superficie de cobre puro, dedujo que éstos se habían producido por el movimiento espasmódico de la frontera. Las trazas visibles se formaban durante periodos en los que las fronteras de grano eran estacionarias, es decir, $\theta < \theta_c$. Cuando θ se hacía mayor que θ_c , se producía un movimiento rápido para pasar a otro estado tal que, de nuevo, $\theta < \theta_c$, lo que permite la formación de un nuevo surco. En estos periodos estacionarios, el TGA en superficie y volumen difiere. *Allen* [231], sugirió que este movimiento espasmódico sólo ocurriría en el límite de velocidades de migración bajas; en condiciones normales, las dimensiones del surco formado permitirían un movimiento continuado del surco a la misma velocidad que las fronteras de grano en el interior de la muestra. Soporte experimental para apoyar la teoría de *Allen* se puede encontrar en el trabajo de *Halliday* [90]. Tomando como estudio un acero medio en carbono (0.24%) observó el mismo tamaño de grano tanto en el interior, como en la superficie atacada térmicamente. En el mismo sentido, en un trabajo más reciente sobre el revelado de las fronteras de grano en aceros microaleados, *García de Andrés et al* [93] midieron el mismo TGA en la superficie de las muestras reveladas por ataque térmico que en el interior de las muestras reveladas por ataque químico.

De acuerdo con estos resultados, la formación de estos canales en la superficie de la muestra permite observar la situación de las fronteras de grano austenítico a cada temperatura y, por tanto, medir el TGA de la muestra.

Preparación de las muestras

Para revelar las fronteras de grano austenítico por ataque térmico es necesario realizar un pulido sobre una superficie plana de la muestra como paso previo al ensayo térmico. Por este motivo, las probetas cilíndricas se montaron sobre su generatriz, se desbastaron, primero con papel de carburo de silicio grosero ('*SIAWAT 600*'), para pasar, a continuación, a uno más fino ('*SIAWAT 6/0*') y se acabaron con un pulido en paño de billar de 3 μ m, primero, y paño de 1 μ m en última instancia. Para el pulido final se añadió a los paños pasta de diamante y lubricante ('*DP PASTE*' y '*DP-LUBRICANT BLUE*' suministrados por '*STRUERS*'; el lubricante se mezcla con etanol a partes iguales). Finalizadas estas operaciones, las probetas se desmontaron con cuidado para no rayar la superficie recién pulida dispuesta a lo largo de una generatriz de la probeta cilíndrica de ensayo, con una anchura aproximada de 3mm (**Figura 2.9a**).

La razón por la cual para medir el TGA se utilizaron probetas de mayores dimensiones (3mm de diámetro) fue para tener mayor anchura de superficie plana pulida en la probeta donde revelar las fronteras de grano austenítico y, por lo tanto, donde poder medir con fiabilidad el TGA.

El dilatómetro utilizado, como ya se ha puntualizado, es capaz de conseguir un vacío de hasta 1Pa; sin embargo, con este vacío es inevitable que en el horno del mismo quede suficiente oxígeno como para producir algo de oxidación sobre la probeta durante el calentamiento. Para minimizar los efectos de la oxidación sobre la cara pulida, se fija con hilos metálicos una lámina de cuarzo a la misma (**Figura 2.9a-b**). De esta forma, se evitan fenómenos de oxidación masivos que puedan impedir o dificultar la observación de las fronteras de grano y las medidas de su tamaño.

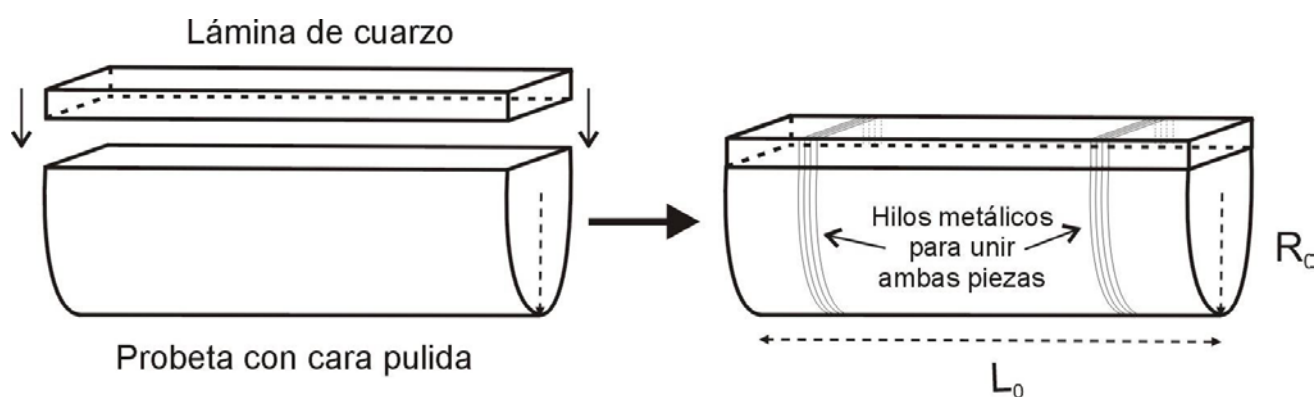


Figura 2.9.- Montaje de la lámina de cuarzo sobre la probeta con cara pulida que se va a emplear para estudiar el crecimiento del grano austenítico.

Una vez efectuadas las operaciones de preparación mencionadas, se procede a programar y realizar los ensayos de tratamientos térmicos.

Condiciones de los tratamientos térmicos

Las muestras se calentaron de forma continua a una velocidad \dot{T}_i , en vacío de 1Pa, hasta la temperatura deseada, T_i^γ , por encima de la temperatura Ac_3 (**Figura 2.10**). Las temperaturas de austenización estudiadas a cada velocidad de calentamiento se muestran en la **Tabla 2.3**.

Una vez alcanzada la temperatura de austenización, las muestras se enfriaron a 1K/s hasta temperatura ambiente. La razón por la cual las muestras no fueron templadas como es habitual en los tratamientos para determinar el TGA, fue porque las deformaciones producidas en la superficie de la muestra pulida debido a la transformación martensítica, impedían o enmascaraban, en algunos casos, las fronteras de grano austenítico. Por el contrario, las transformaciones producidas durante el enfriamiento a 1K/s no impedían en ningún caso la visualización de las fronteras de grano austenítico.

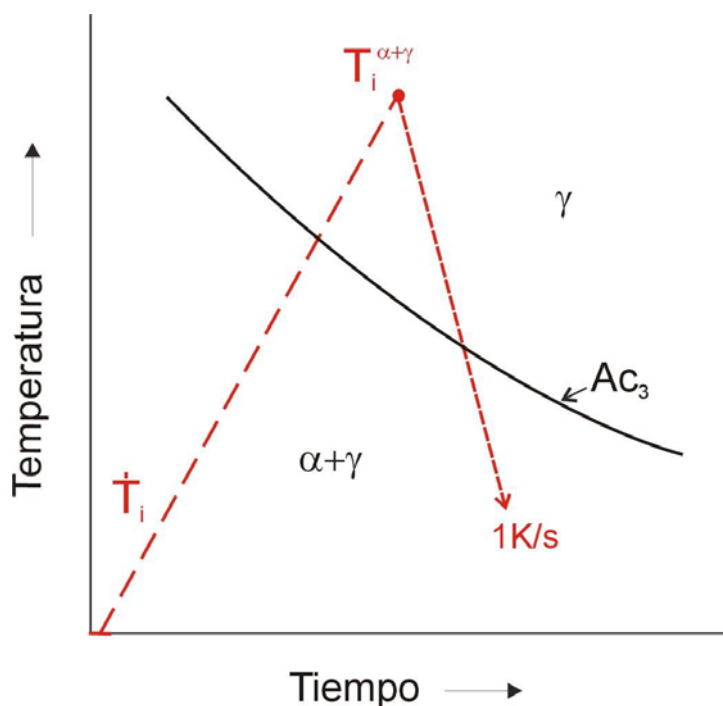


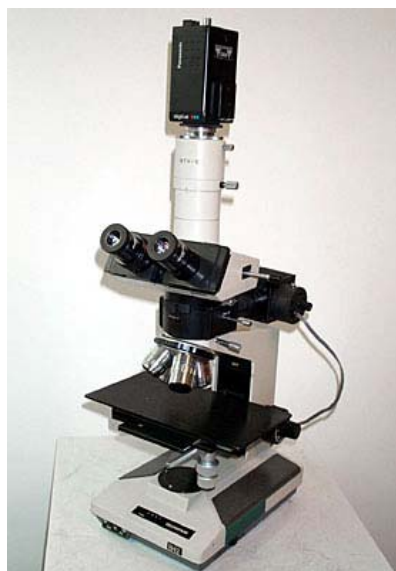
Figura 2.10.- Tratamientos térmicos para determinar la evolución del TGA.

Tabla 2.3. Temperaturas de austenización estudiadas.

\dot{T} , K/s	Temperatura T_i^{γ} , K
0,05	Ac_3+10 , 1223, 1273, 1323, 1373, 1423, 1473, 1523
0,5	Ac_3+10 , 1223, 1273, 1323, 1373, 1423, 1473, 1523
5	Ac_3+10 , 1223, 1273, 1323, 1373, 1423, 1473, 1523

2.1.2. MICROSCOPIA ÓPTICA

Las micrografías ópticas de este trabajo, utilizadas tanto para estudiar la evolución de la fracción de volumen de austenita transformada, como para estudiar la evolución del TGA del acero se han obtenido con ayuda de una cámara digital acoplada a un microscopio óptico *Olimpus BHT* (**Figura 2.11**).



2.11.- Microscopio óptico
Olimpus BHT.

2.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

Para el análisis de las partículas de segunda fase precipitadas en la austenita se realizaron réplicas y se utilizó un microscopio electrónico de transmisión *JEOL JEM 2010* con microanálisis por dispersión de energía Oxford Inca (**Figura 2.12**).



2.12.- Microscopio electrónico de
transmisión *JEOL JEM 2010*.

2.1.3.1. Réplicas

La réplica es una reproducción exacta de la superficie de un material que se prepara para su observación al microscopio. Es una buena alternativa de la que se dispone cuando no es posible realizar el estudio sobre la muestra original [232]. Permite estudiar la morfología y/o la composición de la superficie de la muestra dependiendo del tipo de réplica que se haga.

En este trabajo se utilizaron las réplicas de extracción [233], un tipo de réplicas que permite desprender parte del material original de la muestra, de tal forma que se puede estudiar la composición de las partículas de segunda fase presentes en la matriz.

Las réplicas pueden ser de una o dos etapas [234]. Las primeras son copias negativas de la muestra original, mientras que las segundas son reproducciones de la superficie original. Los materiales que se emplean en los dos casos han de tener una baja tensión superficial para que el mojado sea bueno sin que aparezcan arrugas. También es necesario que se pueda desprender fácilmente de la superficie de la muestra sin distorsionarse y, por último, han de resistir el vacío, el calor y la irradiación electrónica.

Existen diversas variaciones sobre la realización de réplicas en dos etapas. A continuación se describe la utilizada en este trabajo. En primer lugar es necesario preparar la muestra metalográficamente, realizando un pulido muy fino de la misma (tal y como se describió en el apartado 2.1.1.3.3.) y atacando químicamente con *Nital* al 2% de una forma severa, para disolver la matriz y dejar ligeramente libres sobre la superficie las partículas objeto de estudio.

Primera etapa

Una vez preparada la muestra, se deposita una pequeña cantidad de acetato de metilo (también se puede utilizar acetona) sobre la zona de interés. Transcurridos unos pocos segundos, y antes de que se evapore este disolvente (muy volátil), se coloca un trozo de una lámina plástica de acetato de celulosa ejerciendo sobre él una ligera presión para asegurar un buen contacto. Se deja secar durante unos minutos, transcurridos los cuales se despegas de la superficie con unas pinzas. Si todo ha salido bien, las inclusiones situadas en la superficie de la probeta han sido arrancadas y ahora están en la lámina de acetato de celulosa (**Figura 2.13**). A continuación, se sitúa la lámina sobre un porta de manera que la superficie que estaba pegada a la probeta quede hacia arriba y se pegan sus esquinas con

cinta de celo ya que tienden a curvarse. Se sitúa otro porta encima de la muestra y se mantienen unidos con cinta de celo. Este montaje se introducirá en un horno precalentado a una temperatura de 353K y se mantendrá durante 30 minutos.

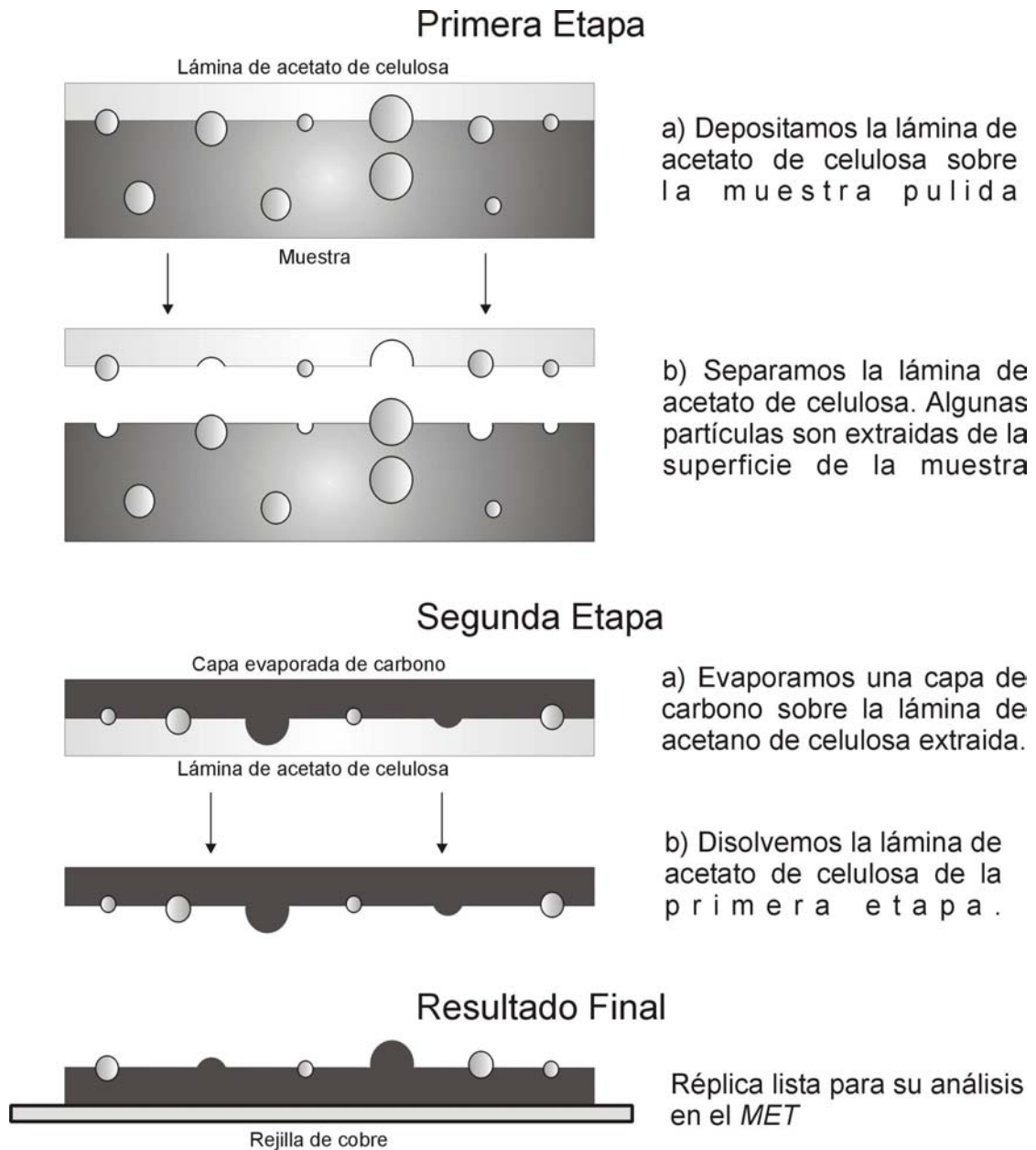


Figura 2.13.- Método utilizado en este trabajo para la obtención de réplicas de carbono en dos etapas.

Segunda etapa

Una vez revenida la réplica, se despegan los dos porta entre sí. El porta en el que todavía se mantiene pegada la lámina de acetato de celulosa con la cinta de celo, se introduce en un equipo de alto vacío (7×10^{-3} Pa), en el interior del cual se llevará a cabo una evaporación de carbono sobre la muestra (también se suelen utilizar otros como óxidos de cromo o germanio y aleaciones de platino o paladio) (**Figura 2.13**). Esta evaporación, se realiza desde la vertical, así como desde otras direcciones gracias a la posibilidad de rotar la muestra, tanto en el plano paralelo al suelo, como en el perpendicular a éste. Esto permite depositar una capa evaporada más homogénea. Debajo de la muestra y el porta se situará una hoja blanca que servirá de referencia para ver qué cantidad de carbono se ha depositado. Una vez depositada la película de carbono se saca el porta de la cámara de vacío. Con una cuchilla se trazan una serie de cortes en la lámina sobre la que se ha evaporado, con objeto de dividir la muestra en trozos manejables, normalmente rectangulares. Los rectángulos cortados, deben tener unas dimensiones mayores que la rejilla de níquel o cobre que se va a utilizar, posteriormente, para coger las muestras.

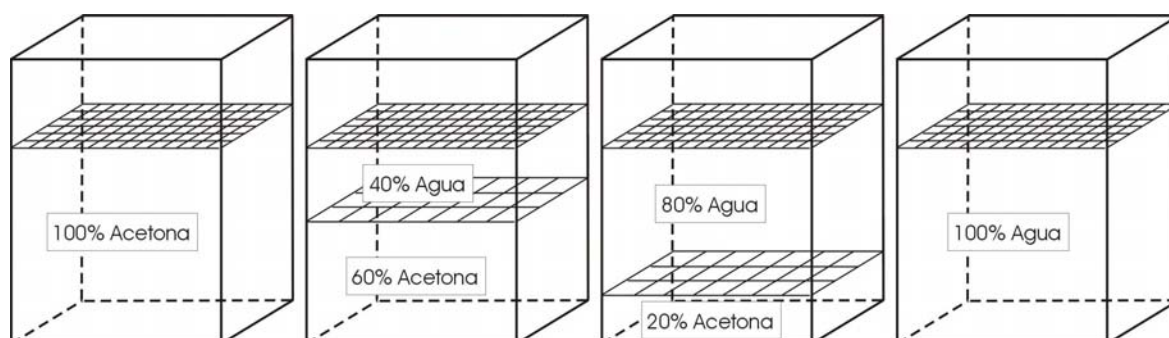


Figura 2.14.- Distintos baños en los que hay que sumergir la lámina de acetato de celulosa con el fin de disolverla y dejar, exclusivamente, la capa evaporada con carbono para su observación en el MET.

En el siguiente paso de esta segunda etapa (**Figura 2.13**), las muestras se introducen inicialmente en acetato de metilo durante 3-4 minutos para disolver la lámina de acetato de celulosa. A continuación, se preparan cuatro recipientes con el siguiente contenido: 1) 100% acetona, 2) 60% acetona + 40% agua, 3) 20% acetona + 80% agua y 4) 100% agua (**Figura 2.14**). Seguidamente se introducen los rectángulos, previamente cortados, en estos baños de forma sucesiva desde el primero hasta el último, haciendo el trasvase de uno a otro con ayuda de una rejilla de níquel o cobre. Así, se limpia la lámina de carbono. Una vez seca,

esta lámina de carbono, constituye una réplica positiva de la superficie de la muestra y está preparada para llevar al *MET* (**Figura 2.13**).

2.1.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (*MEB*)

Para la caracterización de la microestructura inicial de la perlita (medida del espaciado interlaminar y longitud de borde de colonia de perlita) así como la de los primeros estadios de la formación de la austenita (la nucleación), se han usado dos microscopios electrónicos de barrido. Un microscopio electrónico de barrido *JEOL JXA-840* equipado con detector de electrones secundarios, electrones retrodispersados y sistema de microanálisis por dispersión de energía (Röntec edr288) y por dispersión de longitud de onda. Resolución teórica 4 nm (8mm) y 10 nm (39 mm). Un microscopio electrónico de barrido con filamento de emisión de campo tipo Schottkey *JEOL JSM 6500F* (**Figura 2.15**), equipado con detectores de electrones secundarios y electrones retrodispersados así como de un sistema de microanálisis por dispersión de energía Oxford Inca y cámara de infrarrojos. Resolución teórica 1,5 nm (15Kv), 5 nm (1Kv).



2.15.- Microscopio electrónico de barrido por emisión de campo *JEOL JSM 6500F*.

2.1.5. METALOGRAFÍA CUANTITATIVA

Como ya se ha comentado (*apartado 2.1.1.3.*), en este trabajo se han realizado dos tipos de ensayos térmicos, unas en el intervalo bifásico $\alpha + \gamma$ ($Ac_1 - Ac_3$), destinados a estudiar la evolución de la fracción de volumen de austenita formada y otros, por encima de la temperatura Ac_3 , destinados a estudiar la evolución del *TGA*. Todas las probetas, fuera cual fuera el ensayo, se montaron en bakelita y se desbastaron y pulieron de la manera descrita en el *apartado 2.1.1.3.3*. La diferencia entre unos y otros ensayos estriba en que en los destinados a observar la evolución del *TGA*, el trabajo de preparación metalográfica debe ser realizado antes de efectuar el ensayo térmico. Efectivamente, después de efectuar el

pulido de una superficie plana de la muestra y de someterla a su correspondiente tratamiento térmico, las probetas ya están preparadas para la medida del *TGA* sin necesidad de ningún ataque químico adicional. Sin embargo, las probetas ensayadas para la determinación de la fracción de volumen de austenita formada a temperaturas dentro del bifásico deben tener una preparación metalográfica posterior (montadas, desbastadas y pulido) y deben ser atacadas con una solución de *Nital* al 2% (20mL de ácido nítrico concentrado, HNO_3 , en 980mL de metanol) o reactivo *LePera* [235] para revelar la austenita (martensita a temperatura ambiente) presente en la microestructura.

2.1.5.1. Análisis de la austenita formada

2.1.5.1.1. Método dilatométrico

De acuerdo con varios trabajos publicados [236-239], una forma de medir la evolución de la fracción de volumen de austenita es a través de las curvas dilatométricas. La utilización de este método, proporciona una idea inicial de cómo se produce esta transformación. En algunos trabajos de investigación, en los que la agenda experimental es muy ajustada, parece una aproximación aceptable sin necesidad de recurrir al análisis metalográfico y cuantitativo de la muestras como suele hacerse de forma usual. En este trabajo se comprobará la fiabilidad de este método comparando estos resultados con los obtenidos utilizando las técnicas metalográficas usuales.

De acuerdo con la **Figura 2.16**, la fracción de volumen de austenita formada, calculada a partir de la curva dilatométrica y a una cierta temperatura dentro del intervalo bifásico, vendrá dada a través de la *expresión 2.1*.

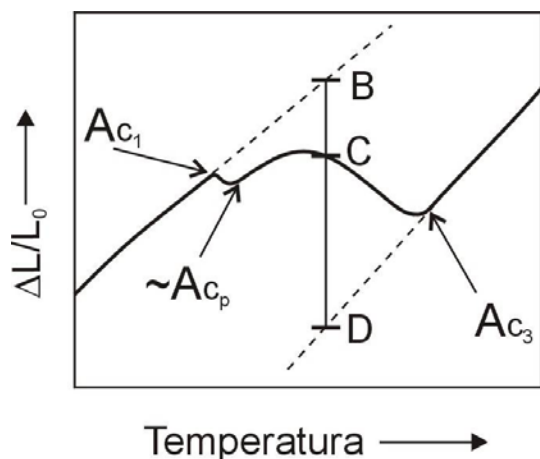


Figura 2.16.- Cálculo de la fracción de volumen de austenita transformada a partir de una curva dilatométrica.

$$V_T^\gamma = \frac{BC}{BD} \quad (2.1)$$

El empleo de la *expresión 2.1* a diferentes temperaturas de austenización desde Ac_1 hasta la temperatura Ac_3 , permite calcular la evolución de la fracción de volumen de austenita a lo largo de la transformación.

2.1.5.1.2. Método metalográfico usual

Las muestras atacadas químicamente con *Nital* al 2% se examinaron cuantitativamente mediante microscopía óptica para determinar la proporción de cada fase (ferrita, perlita o martensita) presente en la microestructura. Se utilizó la técnica denominada 'Método por conteo de puntos' [240] que consiste en utilizar un conjunto de puntos distribuidos de forma no aleatoria en una red que se va superponiendo al plano de pulido (**Figura 2.17**). Los campos elegidos para hacer las medidas deben ser representativos del total de la microestructura. El resultado de la fracción de volumen medida es igual a la fracción de puntos de la red que caen dentro de las fronteras de la fase estudiada (en este caso, austenita, que es martensita a temperatura ambiente), dividido entre el número total de puntos de la red. Existen trabajos estadísticos que prueban, por medio de relaciones estereológicas [241], la relación directa que existe entre esta medida y la fracción de volumen de la fase.

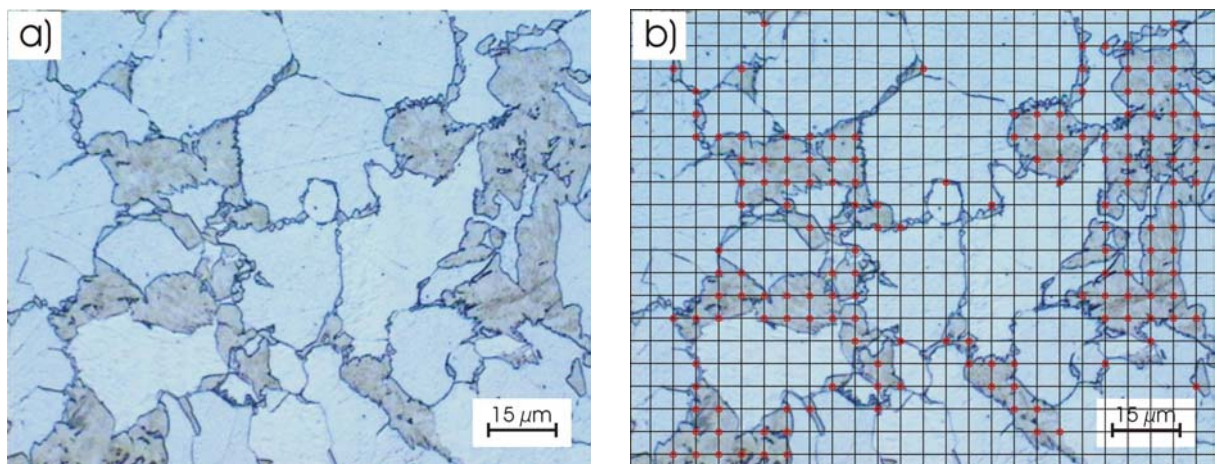


Figura 2.17.- Aplicación del método de conteo de puntos. a) Foto representativa de la fracción de volumen que se va a medir; b) medida de la fracción de volumen de martensita (austenita) utilizando el método de conteo de puntos. Ataque con Nital al 2% (martensita marrón y ferrita blanca)

2.1.5.2. Análisis del tamaño de grano austenítico (TGA)

Para medir el TGA, se utilizó la ayuda de un programa analizador de imágenes (*Image Tool*). Este método de obtención de medidas no es tan directo como los métodos de interceptación (lineal de *Heyn* o con plantilla circular), el método planimétrico de *Jeffries* o los métodos de comparación directa [242]. Sin embargo, tiene la ventaja de que se puede obtener una gran cantidad de datos y de forma más precisa [243, 244]. Por el contrario, la necesidad de que todas las fronteras de grano estén delineadas perfectamente, para evitar errores del programa durante el análisis, requiere una minuciosa observación previa de las microestructuras. Los pasos que se siguieron se enumeran a continuación: 1) se realizaron fotos de las microestructuras austeníticas a cada temperatura con ayuda del microscopio óptico y se imprimieron; 2) se colocó una transparencia sobre cada fotografía impresa y se delinearon las fronteras de grano austenítico con ayuda de un rotulador indeleble; 3) la transparencia fue escaneada para su análisis (**Figura 2.18**). De esta forma, se obtuvo una imagen binaria fácil de diferenciar por el analizador (frontera de grano en negro y centro del grano en blanco). Una vez examinada la imagen, el programa devolvía, entre otras medidas, el área de cada uno de los granos de la muestra; lo que permitía determinar la media de todas las áreas de cada uno de los granos a cada temperatura, así como su desviación típica.

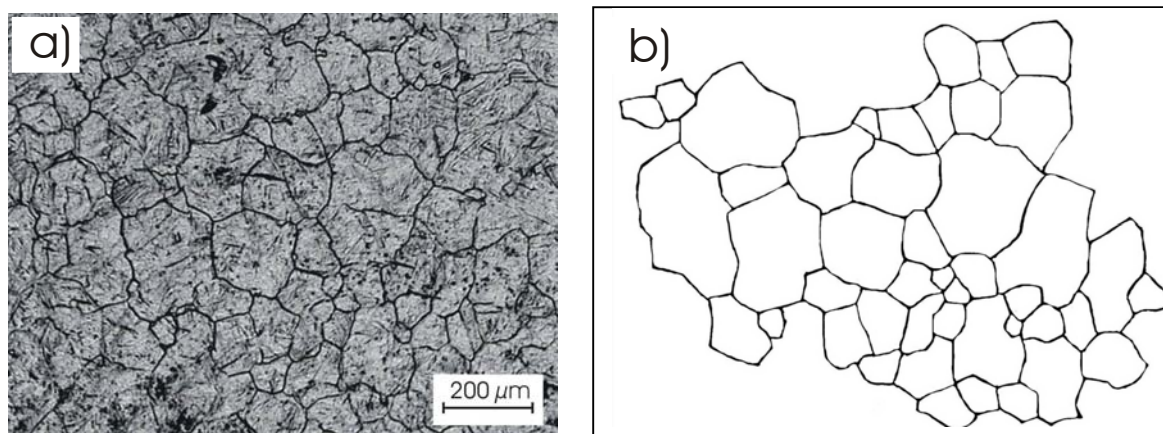


Figura 2.18.- a) Foto real de una microestructura austenítica del acero estudiado; $\dot{T} = 0,5K/s$, $T_i = 1523K$; b) Imagen binaria generada a partir de la real para su estudio por análisis de imágenes.

Hasta aquí lo que se obtiene es una medida del TGA en dos dimensiones. Sin embargo, cuando se realiza un estudio de las propiedades mecánicas, eléctricas o de otro tipo, el

tamaño de grano que interesa conocer es el que tiene la muestra en tres dimensiones. Existen técnicas para determinar de forma directa el tamaño de grano austenítico en tres dimensiones, la más utilizada consiste en el estudio de secciones de planos sucesivos de la muestra; para ello se realizan fotos sobre la superficie pulida, se vuelve a pulir para eliminar un pequeño espesor de la muestra y se vuelven a tomar fotografías, así sucesivamente. A partir del análisis de estas secciones, se puede obtener una visión tridimensional de la muestra [245-249]. Sin embargo, esta técnica requiere mucho tiempo; primero, obteniendo información de las diferentes secciones y, más tarde, componiendo la información analizada de cada una de estas secciones para obtener el enfoque 3D de la microestructura.

Por ello, lo que generalmente suele hacerse es recurrir a modelos estereológicos para realizar una estimación de una medida en tres dimensiones a partir de una medida en dos dimensiones. Estos modelos [250-256] necesitan incorporar y asumir una serie de simplificaciones respecto a la forma geométrica de los granos (esfera, cubo, dodecaedro, tetrakaidecaedro, etc.) y a la forma en que se distribuyen, por tamaños, en la matriz austenítica (*Weibull*, *Logaritmico-normal*, *gamma*) [250-262].

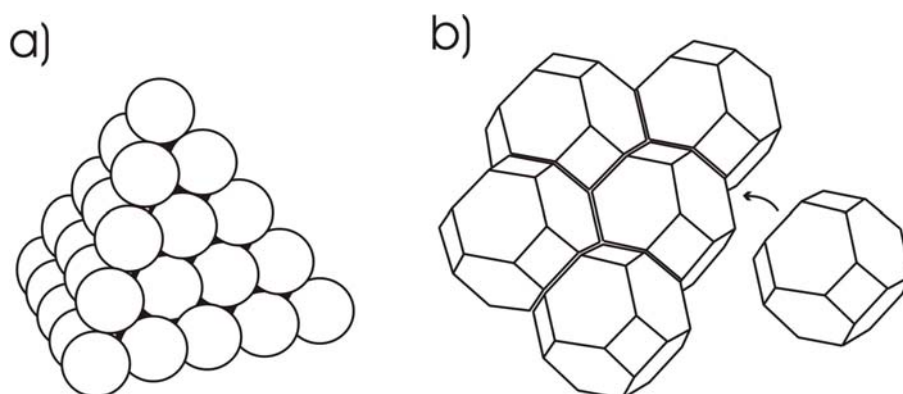


Figura 2.19.- Composición de: a) esferas en tres dimensiones, b) tetrakaidecaedros de Kelvin (u octaedros truncados)

La selección de la forma de los granos, no tiene por qué ser arbitraria. En algunos modelos, por simplicidad, se asume una geometría esférica. Las esferas no tienen caras diferenciadas, con lo que la superficie de contacto con otros granos no está definida. Por esta razón, es una figura incapaz de rellenar el espacio tridimensional mediante repeticiones de una misma unidad (**Figura 2.19a**). En varios trabajos publicados en la última década [14, 41, 42, 69, 224, 263-267] se representa la estructura austenítica tridimensional compuesta por granos con la forma del tetrakaidecahedro de *Kelvin* (**Figura 2.19b**), (también

denominado octaedro truncado porque se obtiene truncando las esquinas de un octaedro) [268].

El tetrakaidecaedro de *Kelvin* sí rellena por si mismo todo el espacio, además de ser una buena representación de un grano equiáxico sin deformar (**Figura 2.19b**). Otra característica importante de este poliedro, es que es el que mejor se ajusta a una configuración de energía mínima o equilibrio, según la cual tres granos deben coincidir en una arista, tal que sus caras formen 120° entre sí y cuatro granos deben coincidir en una esquina de tal forma que los ángulos entre aristas sean de $109^\circ 28'$. Aunque las microestructuras reales no están representadas por una única geometría de grano, estudios experimentales en espuma de jabón [269] y en granos de bronce Beta [270] muestran que el número promedio de caras por grano está en torno a 14 (13.7 en jabones y 14.5 en bronce), lo cual se aproxima al número de caras de un tetrakaidecaedro (14). Por estas razones, se va a asumir esta geometría como la más aproximada para representar un grano promedio dentro de la microestructura austenítica.

En la **Tabla 2.4** se exponen los parámetros geométricos que caracterizan al tetrakaidecaedro de *Kelvin* y se comparan con los de la esfera. Asimismo en la **Figura 2.21** se describen algunos de los parámetros que aparecen en esta tabla, para el tetrakaidecaedro de *Kelvin*.

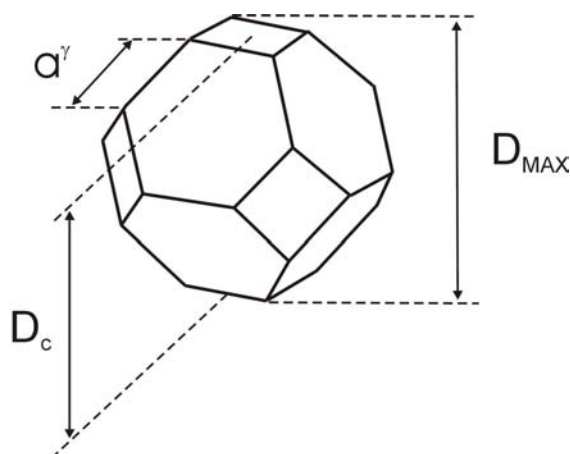


Figura 2.20.- Parámetros característicos que describen las dimensiones de un tetrakaidecaedro de *Kelvin*.

Hull y *Houk* [257] hicieron, con alambres, un modelo de tetrakaidecahedro que podían inclinar, rotar y elevar respecto a una plano de referencia. Eligieron ángulos de inclinación y rotación, así como distintas alturas con el fin de tener en cuenta el mayor número de

intersecciones diferentes del poliedro y el plano de referencia. Una vez que se conoce la función de probabilidad de encontrar una cierta sección de área después de interceptar, al azar, un grano austenítico, se puede estimar el volumen o diámetro medio de un poliedro tetrakaidecaedro dentro de la microestructura [271].

Tabla 2.4. Parámetros geométricos del tetrakaidecahedro de Kelvin comparados con los de una esfera [1].

Figura	Nº de caras	D_C	D_{MAX}	Volumen	Superficie	S_V	A_{MAX}
Esfera	∞	$2R^\gamma$	$2R^\gamma$	$4\pi(R^\gamma)^3/3$	$4\pi(R^\gamma)^2$	$3/R^\gamma$	$\pi(R^\gamma)^2$
Kelvin	14	$\sqrt{8}a^\gamma$	$\sqrt{10}a^\gamma$	$\sqrt{128}(a^\gamma)^3$	$(6 + \sqrt{432})(a^\gamma)^2$	$2,3674/a^\gamma$	$7(a^\gamma)^2$

D_C = Distancia entre cara opuestas; D_{MAX} = Diámetro máximo (distancia entre vértices opuestos); S_V = Superficie por unidad de volumen; A_{MAX} = La mayor área interceptada; a^γ = longitud de la arista mayor y R^γ radio de la esfera

Hull y *Houk* obtuvieron para el tetrakaidecaedro de Kelvin un valor para la relación entre el área media intersectada y el área máxima intersectada (\bar{A}/A_{MAX}) igual a 0.546. De esta relación, una vez conocido el área media intersectada, y suponiendo una distribución de tetrakaidecaedros, se puede obtener que el valor del área máxima intersectada en función de la arista es (**Tabla 2.4**) [271]:

$$A_{MAX} = 7(a^\gamma)^2 \quad (2.2)$$

Si se utiliza la relación obtenida por *Hull* junto con esta expresión, se puede calcular el volumen medio del tetrakaidecaedro de *Kelvin*, V_{TKDH} , así como los diámetros D_C y D_{MAX} que aparecen en la **Tabla 2.4** [271]:

$$V_{TKDH} = (\sqrt{128})(a^\gamma)^3 = 1.516\bar{A}^{3/2} \quad (2.3)$$

$$D_C = \sqrt{8}a^\gamma = 1.447\bar{A}^{1/2} \quad (2.4)$$

$$D_{MAX} = \sqrt{10}a^\gamma = 1.618\bar{A}^{1/2} \quad (2.5)$$

Otros dos parámetros que se suelen utilizar para dar una estimación del valor del diámetro medio en 2D y 3D son, respectivamente, el diámetro equivalente de un área circular con una

superficie igual a \bar{A} o el diámetro equivalente de una esfera con un volumen igual al calculado, V_{TKDH} . Así, el diámetro medio equivalente de un área circular de superficie \bar{A} , sería:

$$D_{EQ}^A = \left(\frac{4\bar{A}}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

Por otro lado, el diámetro equivalente de una esfera que tenga el mismo volumen que el valor dado por la expresión (V_{TKDH}) sería:

$$D_{EQ}^V = \left(\frac{6V_{TKDH}}{\pi} \right)^{1/3} = 1.424\bar{A}^{1/2} \quad (2.7)$$

Por último, el *TGA* también se puede dar en términos del número *ASTM*, G . Este número está relacionado con el área media, \bar{A} , a través de la expresión [272]:

$$G_{ASTM} = -2.95 + 3.32 \log_{10}(\bar{A}) \quad (2.8)$$

En este trabajo se ha empleado el diámetro D_C , ya utilizado por *Cahn* [224, 263] y otros autores [14, 41, 42, 69, 264-267] para describir el diámetro de un grano austenítico como el parámetro más adecuado para estimar el *TGA* promedio dentro de la microestructura austenítica.

2.1.5.3. Caracterización de la microestructura inicial

El acero estudiado en este trabajo presenta una microestructura inicial de perlita y ferrita proeutectoide. La perlita es un constituyente eutectoide de los aceros formado por dos fases, hierro alfa (ferrita) y carburo de hierro (cementita) que se combinan en láminas alternadas. El hierro alfa es hierro muy puro de bajísimo contenido en carbono (<0.025%), mientras que la cementita es la fase más dura y frágil de los aceros. Un nódulo de perlita está compuesto por múltiples colonias y, cada colonia, presenta láminas paralelas y alternadas de ferrita y cementita; la orientación de estas láminas suele variar de unas colonias a otras (**Figura 2.21**). Diferentes colonias de perlita muestran diferentes espaciados

interlaminares, dependiendo del ángulo de intersección del plano de pulido con cada una de ellas.

La ferrita proeutectoide es una fase formada principalmente por átomos de hierro. La solubilidad del carbono en su red es muy pequeña ($<0.025\%$), por lo que tiende a difundir fuera de ella, formando carburos. La dureza y fragilidad de un acero son mayores a medida que aumenta la concentración de carbono; esta es la razón por la cual, la ferrita es la fase más blanda y maleable que se puede encontrar en un acero a temperatura ambiente.

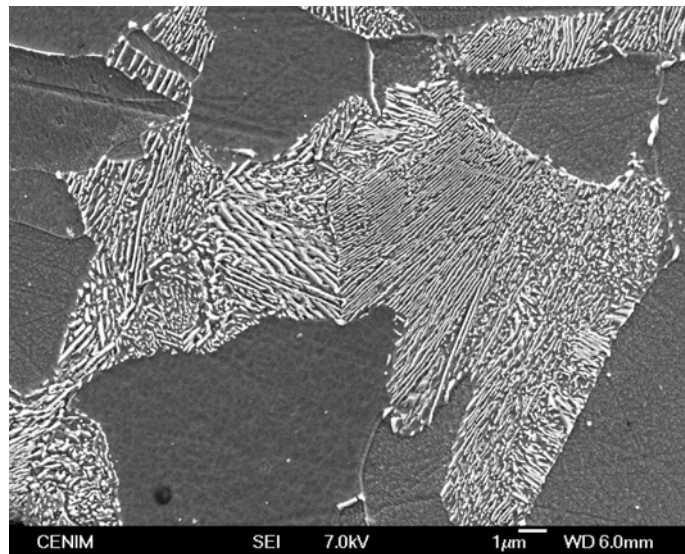


Figura 2.21.- Nódulo de perlita en el que se observa la distribución de distintas colonias.

2.1.5.3.1. Fracción de volumen

La fracción de volumen de perlita y ferrita presente en la microestructura inicial del acero estudiado se midió utilizando un método de conteo de puntos [240], de la misma forma que se determinó la fracción de volumen de austenita (*apartado 2.1.5.1.2.*).

2.1.5.3.2. Caracterización de la perlita: espaciado interlaminar, σ_0 y superficie por unidad de volumen de colonia de perlita, $S_V^{P/P}$

Los dos parámetros morfológicos que se suelen utilizar para caracterizar una colonia de perlita son el espaciado interlaminar, σ_0 , y la superficie de colonia de perlita por unidad de

volumen de perlita $S_V^{P/P}$. Ambos parámetros determinan cómo se va a producir la nucleación y la cinética de crecimiento durante la transformación perlita \rightarrow austenita. Además, estos parámetros condicionan también las propiedades mecánicas de los aceros perlíticos y ferrítico-perlíticos [273].

Con el fin de realizar la caracterización se han seguido los siguientes pasos: 1) se ha montado una muestra del acero motivo de estudio en bakelita; 2) se ha desbastado, pulido y atacado con *Nital* al 2%, de acuerdo con lo expuesto en el inicio de los *apartados* 2.1.1.3.3. y 2.1.5. Durante el pulido hay que tener cuidado de que éste no sea demasiado largo ni severo; conviene no presionar demasiado la muestra sobre los paños para no deformar la perlita. Las láminas de cementita, como están soportadas por una fase dúctil, que es la ferrita, pueden llegar a doblarse durante la deformación inducida en el proceso de pulido [274, 275] apareciendo rotas o solapadas, lo que dificultaría y enmascararía los resultados.

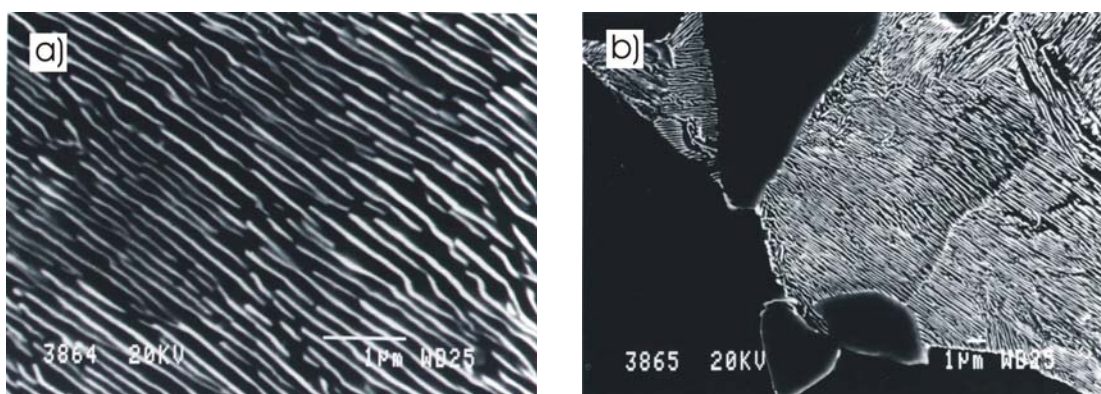


Figura 2.22.- Ejemplo de micrografías electrónicas utilizadas para medir, a) el espaciado interlaminar (σ_0) y b) la superficie de colonia de perlita por unidad de volumen ($S_V^{P/P}$).

En este trabajo se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido (*MEB*) para caracterizar la morfología de la perlita. Normalmente, este microscopio proporciona la resolución necesaria para caracterizar la perlita cuando no es posible hacerlo por microscopía óptica.

Para el análisis morfológico de la perlita se realizaron en el *MEB* varias micrografías de la microestructura escogidas al azar. Para medir el espaciado interlaminar, σ_0 , se realizaron 10 micrografías a unos aumentos suficientemente altos como para poder distinguir el espaciado interlaminar (**Figura 2.22a**), mientras que para medir la superficie por unidad de

volumen de colonia de perlita, $S_v^{P/P}$, las micrografías (también se realizaron 10) debían abarcar, aproximadamente, todo un nódulo de perlita (**Figura 2.22b**).

Espaciado interlaminar, σ_0

La medida del espaciado interlaminar de la perlita es difícil de determinar debido a las variaciones que sufre este parámetro de una colonia a otra dependiendo del corte metalográfico. Sólo cuando el corte coincida de forma perpendicular con la dirección de las láminas de ferrita y cementita, se podrá decir que se está midiendo el espaciado interlaminar real de la muestra; en cualquier otro caso, el espaciado obtenido será mayor. Sin embargo, saber cuando ocurre esto es una labor muy compleja, que necesita un análisis metalográfico preciso de múltiples planos consecutivos de la muestra, al igual que ocurre cuando se intenta obtener una medida directa del TGA en tres dimensiones.

Por simplicidad, para la determinación del espaciado interlaminar de este trabajo se aplicará el método utilizado por *Underwood* [276]. Para obtener una estimación del espaciado interlaminar real medio (σ_0) de la perlita, se recomienda medir primero el espaciado interlaminar aleatorio medio ($\bar{\sigma}_r$). Para determinar $\bar{\sigma}_r$ se procede de la manera que se describe a continuación. Utilizando una hoja de transparencia, un compás, y un rotulador indeleble, se pinta una rejilla circular de un diámetro dado, d_r (es importante tener en cuenta que este diámetro debe ser más pequeño que las dimensiones propias de la colonia de perlita que se va a analizar). A continuación, se superpone esta rejilla sobre la micrografía, contando el número de intersecciones (n_r) de la rejilla con las láminas de cementita (**Figura 2.23**). Se trasladará la rejilla por la colonia un mínimo de 5 veces, contando, en cada caso, el número de intersecciones. Esta operación se repite con cada una de las 10 micrografías seleccionadas. Conocidos los aumentos, M , a los que está hecha cada una de las micrografías, el valor de $\bar{\sigma}_r$ viene dado por la expresión:

$$\bar{\sigma}_r = \frac{\pi d_r / M}{n_r} \quad (2.9)$$

Saltykov [277] demostró que para la perlita con un espaciado interlaminar constante en cada colonia, el espaciado interlaminar real medio estaría relacionado con el espaciado interlaminar aleatorio medio a través de la siguiente expresión:

$$\sigma_0 = \frac{\bar{\sigma}_r}{2} \quad (2.10)$$

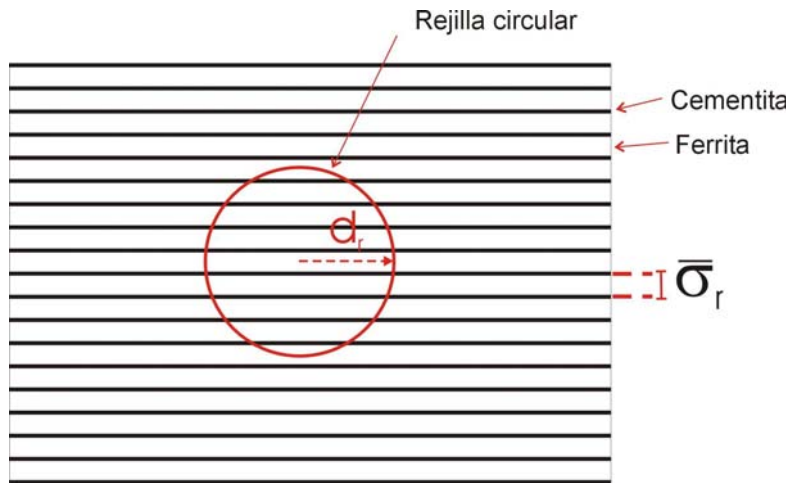


Figura 2.23.- Método de medida del espaciado interlaminar; su valor viene determinado por el número de intersecciones de una rejilla circular con las láminas de cementita.

Superficie por unidad de volumen de colonia de perlita, $S_V^{P/P}$

El valor de $S_V^{P/P}$ se ha calculado utilizando un método de interceptación similar. Es probable que el límite de cada una de las colonias dentro de cada nódulo no sea evidente; para facilitar la medida, se utiliza la ayuda de una transparencia y un rotulador indeleble para delinear cada uno de los bordes de colonia antes de proceder a la medida (**Figura 2.24**). A continuación se superpone una rejilla circular de diámetro d_r sobre la transparencia delineada previamente y se mide el número de intersecciones (n_r) de la rejilla con las fronteras de colonia. Al igual que antes, se traslada la rejilla un mínimo de 5 veces por la microestructura y se realiza la misma operación en 10 micrografías. Conocidos los aumentos, M , a los que está hecha cada una de las micrografías, el valor de $S_V^{P/P}$ viene dado por la expresión:

$$S_V^{P/P} = \frac{2n_r M}{\pi d_r} \quad (2.11)$$

Tomando como modelo el tetrakaidecaedro de *Kelvin* (**Figura 2.25**) y, conocido el valor de $S_V^{P/P}$, se puede calcular la longitud de borde de colonia de perlita, a^P . Para esta figura geométrica, $S_V^{P/P}$ viene dado por la expresión (**Tabla 2.4**):

$$S_V^{P/P} = \frac{S^P}{V^P} = \frac{(6 + \sqrt{432})(a^P)^2}{\sqrt{128}(a^P)^3} = \frac{2.36745}{a^P} \quad (2.12)$$

Donde S^P y V^P son, respectivamente la superficie y el volumen de una colonia de perlita.

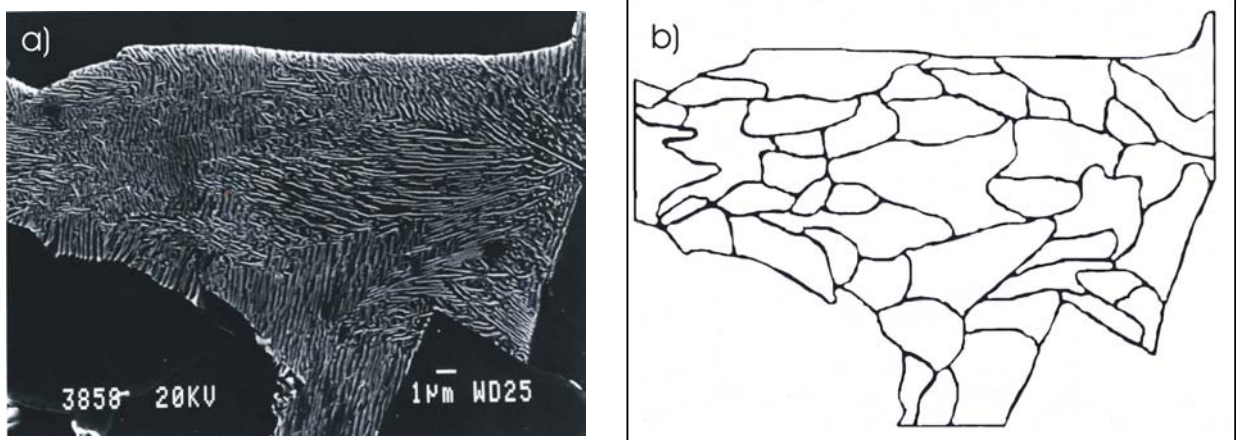


Figura 2.24.- Método de cálculo de la superficie de colonia de perlita por unidad de volumen; su valor viene determinado por el número de intersecciones de una rejilla circular con las fronteras de colonia.

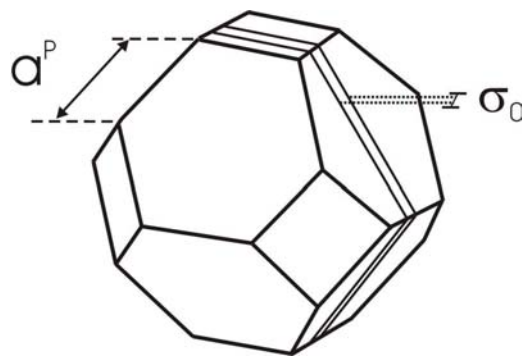


Figura 2.25.- Modelo de colonia de perlita.

Sustituyendo la expresión 2.11 en 2.12 y si se tiene en cuenta que cada frontera la comparten dos granos, el valor de la longitud de borde de colonia será:

$$a^P = \frac{1,184}{S_V^{P/P}} = \frac{1,184\pi d_r}{2n_r M} \quad (2.13)$$

Con ayuda de las *expresiones 2.9-2.13* queda, por tanto, morfológicamente caracterizada la perlita del acero. El valor de estos parámetros en la microestructura del acero estudiado se detallará más adelante (*apartado 2.2.*).

2.1.6. CÁLCULO DE ERRORES

En investigación, se considera que la medición de una magnitud con un cierto error no significa que se haya cometido una equivocación o que se haya realizado una mala medición; con la indicación del error de medición se expresa, en forma cuantitativa y lo más precisa posible, las limitaciones que introduce nuestro proceso de medición en la determinación de la magnitud medida.

El error es inherente a todo proceso de medida. Según su origen, se pueden clasificar como: errores sistemáticos, que suelen proceder del ajuste inadecuado del sistema o equipo de medida; errores de observación, debidos a la incorrecta observación de quien realiza las medidas; errores accidentales, debidos a causas imprevistas difíciles de determinar, lo que origina que ensayos realizados por un mismo equipo en condiciones idénticas den resultados diferentes (cambios de temperatura, presión, vibraciones, etc.). Los dos primeros se pueden reducir si el experimentador tiene cuidado o si se conoce su valor y se tiene en cuenta. Los últimos (accidentales), no se conocen a priori y sólo se puede hacer una estimación de ellos.

Como se comentó en el *apartado 2.1.5.1.*, para medir la fracción de volumen de austenita formada, se utilizaron dos métodos, entre ellos, el 'método de conteo de puntos' [240]. En este apartado se cuantifica el error cometido en la determinación de las fracciones de volumen por este sistema de medida.

Si se considera un conjunto de puntos P_T y el número de puntos que caen dentro de un área dada, como P_γ , la fracción total de puntos que caen dentro de la fase que se pretender estudiar es,

$$P_p = \frac{P_\gamma}{P_T} \quad (2.15)$$

Underwood [278] y *Vander Voort* [279] determinaron las relaciones que existen entre la fracción de área de una determinada fase (A_A), la fracción de volumen (V_V) de la misma fase y la fracción de puntos (P_p) obtenida por el procedimiento experimental descrito anteriormente, concluyendo que,

$$A_A = V_V = P_p \quad (2.16)$$

Hay que tener en cuenta que la incertidumbre o error estadístico de un análisis de la fracción de volumen de este tipo dependerá de la fracción de fase presente en el área de observación [280].

Una expresión para el cálculo de errores debe satisfacer, si se pretende que sea válida para cualquier fracción de volumen posible, que la ecuación para la desviación típica ($\sigma(V_V)$) tienda a cero, tanto en el caso límite $V_V \rightarrow 0$, como en el caso $V_V \rightarrow 1$. Por tanto la expresión más simple que tiene en cuenta estas dos consideraciones sería la propuesta por *Hillard* [264]:

$$\sigma^2(V_V) = \frac{1}{P_T} V_V (1 - V_V) \quad (2.17)$$

La ecuación anterior facilita el cálculo de errores cometidos al determinar la fracción de volumen de fases por medio de conteo de puntos. A partir de la *ecuación 2.17*, se podría calcular el 95% del límite de confianza que marca la norma *E 562-89* [281] y que proporcionará una medida fiable del error cometido en el proceso de cuantificación:

$$95\%CL = 2 \frac{\sigma(V_V)}{\sqrt{N}} \quad (2.18)$$

donde N representa el número total de medidas realizadas. De las dos últimas ecuaciones se puede deducir,

$$95\%CL = 2(\bar{V}_V) \sqrt{\frac{1 - \bar{V}_V}{N\bar{V}_V P_T}} \quad (2.19)$$

donde \bar{V}_V es el valor promedio de la fracción de volumen de la fase cuantificada, y P_T el número total de puntos de la red usada para cuantificar.

2.2. MATERIALES

Se ha estudiado un acero microaleado bajo en carbono cuya composición se muestra en la **Tabla 2.5**.

Tabla 2.5. Composición del acero estudiado (% en masa)

C	Mn	Si	S	P	Nb	Cu	Cr	Ni	Mo	Al	N
0.11	1.47	0.27	0.013	0.015	0.031	0.011	0.03	0.03	0.006	0.039	0.0051

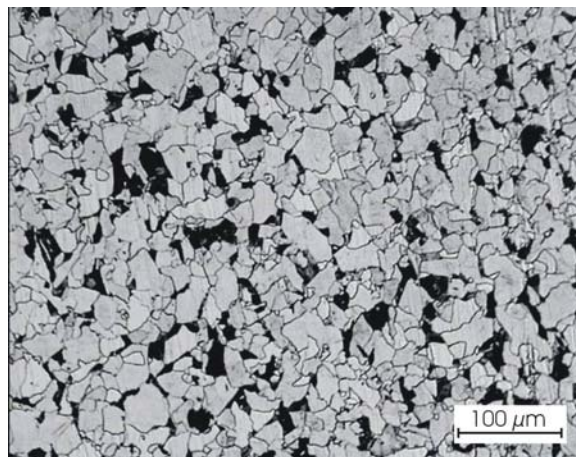


Figura 2.26.- Micrografía óptica de la microestructura inicial del acero motivo de estudio (ferrita en blanco, perlita en negro). Ataque con Nital 2%.

Durante el procesamiento del acero, el acabado se realizó calentando las muestras hasta 1473K durante 10 minutos y laminando hasta un espesor de 30mm, momento este en el que la temperatura de la muestra era de 1143K. Desde esta temperatura las muestras se enfriaron al aire hasta la temperatura ambiente. En la **Figura 2.26** se muestra la microestructura resultante del procesamiento. La fracción de volumen de las fases presentes en la

microestructura inicial (ferrita y perlita), así como los parámetros morfológicos de la perlita y la ferrita, se presentan en la **Tabla 2.6**. La fracción de volumen se ha medido utilizando el método de conteo de puntos (*apartado 2.1.5.3.1. y 2.1.5.1.2.*) y los parámetros morfológicos de la perlita mediante un método de intersección (*apartado 2.1.5.3.2.*).

Tabla 2.6. Caracterización morfológica de la microestructura inicial del acero estudiado

V_0^P	V_0^F	$\sigma_0, \mu m$	$S_V^{P/P}, mm^{-1}$	$a^P, \mu m$
$0,128 \pm 0,047$	$0,872$	$0,146 \pm 0,023$	1289 ± 323	$1,03 \pm 0,35$

Como resumen final, en la **Figura 2.27** se presenta un esquema del trabajo experimental desarrollado durante esta investigación.

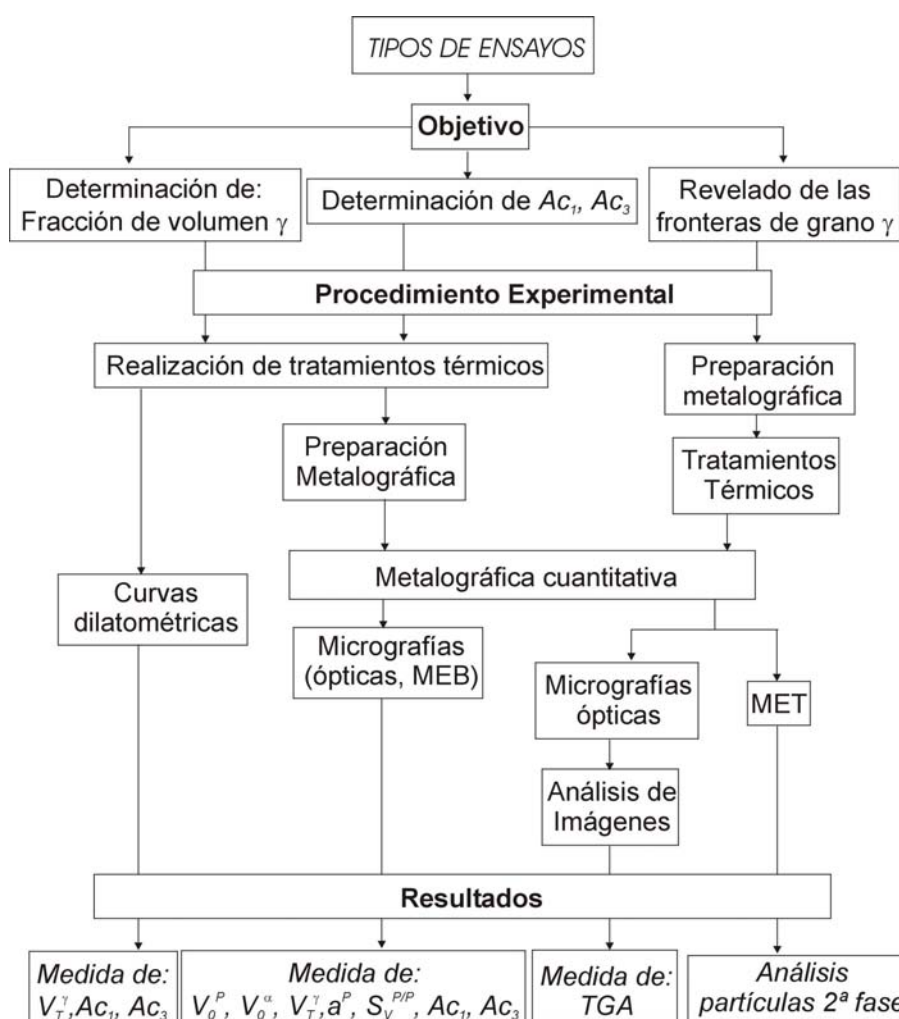


Figura 2.27.- Esquema del trabajo experimental seguido durante el desarrollo de la presente investigación.

III. LOS MODELOS

3.1. PROCESO DE AUSTENIZACIÓN. CONSIDERACIONES GENERALES.....	69
3.1.1. DIFUSIVIDAD DEL CARBONO EN LA AUSTENITA, D_C^γ	69
3.1.2. TRANSFORMACIÓN DE LA PERLITA EN AUSTENITA ($P \rightarrow \gamma$). BASES DEL MODELO...	72
3.1.2.1. Descripción matemática de la transformación.....	73
3.1.2.1.1. Función de nucleación, \dot{N}	73
3.1.2.1.2. Función de crecimiento, G	77
3.1.2.1.3. Fracción de volumen de austenita formada desde la perlita	80
3.1.3. TRANSFORMACIÓN DE LA FERRITA EN AUSTENITA ($\alpha + \gamma' \rightarrow \gamma$). BASES DEL MODELO.....	87
3.1.3.1. Descripción matemática de la transformación.....	88
3.1.3.1.1. Crecimiento de un grano austenítico.....	88
3.1.3.1.2. Número de núcleos de austenita formados a partir de la perlita, N_V^0	98
3.1.3.1.3. Fracción de volumen de austenita formada desde la ferrita.....	100
3.1.4. FRACCIÓN DE VOLUMEN DE AUSTENITA FORMADA. ECUACIÓN GENERAL.....	105
3.1.5. TAMAÑO DE GRANO AUSTENÍTICO (TGA) EN LA TEMPERATURA A_{c3}	106
3.2. CRECIMIENTO DE GRANO AUSTENÍTICO. CONSIDERACIONES GENERALES..	108
3.2.1. MICROESTRUCTURA DE UNA FRONTERA DE GRANO.....	109
3.2.1.1. Fronteras de ángulo bajo.....	109
3.2.1.2. Fronteras de ángulo alto.....	110
3.2.1.3. Energía de las fronteras de grano.....	111
3.2.1.4. Segregación de soluto en las fronteras de grano.....	112
3.2.2. FACTORES CONSIDERADOS EN EL MODELO DE CRECIMIENTO DE GRANO.....	115
3.2.3. DESCRIPCIÓN MATEMÁTICA DEL CRECIMIENTO DE GRANO AUSTENÍTICO.....	118
3.2.3.1. Fuerza motriz para el crecimiento de grano, G_{CG}	119
3.2.3.2. Inhibición del crecimiento de grano por partículas de segunda fase, G_{ZP}	120
3.2.3.2.1. Fracción de volumen de las partículas de segunda fase, F_V	124
3.2.3.2.2. Tamaño de las partículas de segunda fase, r_P	132
3.2.3.3. Interacción soluto-frontera de grano. Influencia del Niobio, G_{AS}	137
3.2.3.4. Resumen general del modelo. Crecimiento de grano austenítico.....	146

3. LOS MODELOS

A lo largo de este capítulo se establecerán las ecuaciones básicas de cada uno de los procesos que se estudian y se expondrán los fundamentos teóricos que las soportan y que han servido de base para llevar a cabo la modelización.

Este capítulo se ha dividido en dos grandes bloques. El primero corresponde a la descripción del proceso de austenización de una microestructura inicial de ferrita y perlita (*apartado 3.1*), continuando, en segundo lugar, con el proceso de crecimiento de grano austenítico una vez que toda la microestructura inicial se ha transformado ya a austenita (*apartado 3.2*).

3.1. PROCESO DE AUSTENIZACIÓN. CONSIDERACIONES GENERALES

El primer modelo que se presenta, pretende estudiar la formación de la fase austenita desde una microestructura inicial de perlita y ferrita. En la modelización se tendrán en cuenta las siguientes consideraciones,

1. La nucleación de la austenita se va a producir, inicial y únicamente, en el interior de la fase perlita.
2. Una vez que se ha disuelto la perlita, no se van a formar nuevos núcleos de austenita. Todos los núcleos de austenita presentes en la microestructura van a provenir de la transformación perlita→austenita.
3. La disolución de la ferrita no va a comenzar hasta que la perlita se haya disuelto completamente. Ambas transformaciones (perlita→austenita y ferrita→austenita) serán estudiadas de forma consecutiva y separada, aunque la segunda vendrá determinada por cómo se produzca la primera.
4. Se considera que el calentamiento no va a influir sobre la microestructura de la perlita, la cual se mantendrá inalterada y estable desde temperatura ambiente hasta la temperatura A_{c1} .
5. Este estudio se va a llevar a cabo en condiciones de calentamiento continuo. La curva de calentamiento se puede interpretar como la suma de intervalos isotérmicos, dt , de muy pequeña duración que ocurren a temperaturas sucesivamente crecientes.

3.1.1. DIFUSIVIDAD DEL CARBONO EN LA AUSTENITA, D_C^γ

El crecimiento de la austenita durante el proceso de austenización, ya sea desde la fase perlita o ferrita, es un proceso que va a estar controlado por la difusión de carbono en la austenita. Conocer cómo difunde el carbono en la austenita, y el ritmo al que pasa hacia la ferrita para formar más austenita es una de las claves de la transformación. Por lo tanto, es

de gran interés conocer una expresión matemática que describa cómo se difunde el carbono en la austenita. *Kaufman et al* [282] desarrollaron la siguiente ecuación empírica:

$$D_C^\gamma = \frac{1}{2} \exp(-30x_C) \exp\left(-\frac{Q_D}{RT}\right) \quad (3.1)$$

donde:

- $D_C^\gamma \equiv$ Difusividad de carbono en la austenita,
- $Q_D \equiv$ Energía de activación para la difusión de carbono en la austenita,
- $x_C \equiv$ Fracción molar de carbono en la austenita,
- $T \equiv$ Temperatura y
- $R \equiv$ la constante de los gases ideales

Sin embargo, esta ecuación, basada en una expresión empírica de la difusividad como una función de la fracción molar de carbono y la temperatura, no puede ser aplicada a bajas temperaturas o en aceros con composiciones en carbono distintas a las de los aceros utilizados para obtener dicha expresión.

Por otra parte, la aproximación teórica de *Siller y McLellan* [283, 284] consideró tanto el comportamiento termodinámico como el cinético del carbono en la austenita en aleaciones Fe-C. Esta aproximación tiene en cuenta la influencia de la composición en la actividad del carbono en la austenita y la existencia de una interacción repulsiva entre los átomos de carbono vecinos más próximos, colocados en los lugares octaédricos de la red, que representan las posiciones intersticiales de la red FCC de la austenita, lo cual reduce la probabilidad de ocupación de los sitios adyacentes. *Bhadeshia* [285] extendió esta aproximación teniendo en cuenta la influencia de los elementos sustitucionales en el movimiento entre lugares intersticiales de los átomos de carbono, a través del análisis de su actividad y de la energía de interacción de estos últimos con los átomos sustitucionales en la austenita. Asimismo, propuso que el coeficiente de difusión del carbono podría expresarse por dos términos, uno dependiente de la concentración, $\xi(\Theta)$, y otro independiente, D' , definidos como:

$$D_C^\gamma \{\bar{C}^\gamma, T\} = D' \xi(\Theta) \quad (3.2)$$

donde:

- $C^\gamma \equiv$ Concentración de carbono promedio en el interior de la austenita a cada temperatura T .

Los términos D' y $\xi(\Theta)$ se expresan como:

$$D' = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{\lambda^2}{3\gamma_m} \right) \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

y

$$\xi(\Theta) = a_{[C]} \left\{ 1 + \frac{z_C(I + \Theta)}{1 - \left(1 + \frac{\Theta}{2}\right)\theta + \frac{z_C}{2}\left(1 + \frac{z_C}{2}\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{\omega_\gamma}{k_B T}\right)\right]\Theta^2} \right\} + (1 + \Theta) \frac{da_{[C]}}{d\Theta} \quad (3.4)$$

donde:

- $k_B \equiv$ Constante de *Boltzmann*,
- $h \equiv$ Constante de *Planck*,
- $\lambda \equiv$ Espaciado entre los planos $\{002\}$ de la austenita,
- $\gamma_m \equiv$ Coeficiente de actividad,
- $\Delta F \equiv$ Energía libre de activación,
- $a_{[C]} \equiv$ Actividad del carbono en la austenita,
- $z_C \equiv$ Número de coordinación para lugares intersticiales octaédricos,
- $\Theta \equiv$ Relación entre el número de átomos de carbono y de hierro,
- $\omega_\gamma \equiv$ Energía de interacción carbono-carbono en la austenita teniendo en cuenta la influencia de los elementos aleantes sustitucionales.

Bhadeshia [285] determinó los valores de $\Delta F/k_B = 2123K$ y $\ln(\gamma_m/\lambda^2) = 31.84$.

En investigaciones recientes [286, 287] se aplicó esta teoría a las aleaciones ternarias $Fe-C-X$, comprobando que, en efecto, el soluto sustitucional X tiene un efecto significativo sobre la difusividad.

3.1.2. TRANSFORMACIÓN DE LA PERLITA EN AUSTENITA ($P \rightarrow \gamma$). BASES DEL MODELO

Con el fin de modelizar la formación de austenita a partir de la perlita, además de las consideraciones inicialmente comentadas, se establecieron los siguientes puntos:

1. La formación de austenita a partir de perlita va a ocurrir por un proceso de nucleación y crecimiento [24].
2. La nucleación se va a producir en las fronteras de las colonias de perlita [27, 38, 41, 42, 44, 65-67] (posición C en **Figura 3.1**). Las escasas referencias que se hacen sobre la nucleación en las regiones interlaminares ferrita/cementita [40, 51, 55] demuestra el hecho de que la nucleación en estos lugares se puede considerar como un proceso aislado y despreciable con respecto a lugares de nucleación en las fronteras de las colonias.
3. Los parámetros principales que determinan el número de lugares de nucleación son el espaciado interlaminar (σ_0) y la longitud de borde de colonia de perlita (a^P) [38, 41, 67]. Cuanto menores sean ambos, mayor será el número de lugares de nucleación por unidad de volumen de perlita.
4. La disolución de la perlita estará controlada por un mecanismo de difusión, en volumen, de carbono en la austenita formada [27, 39, 71, 28].
5. El parámetro principal que determina la cinética de crecimiento, es decir, la distancia efectiva de difusión de los átomos de carbono, es el espaciado interlaminar (σ_0) [27, 28, 39, 49, 71]. Si este espaciado es pequeño, la distancia que tienen que recorrer los átomos de carbono involucrados en la transformación es pequeña, lo que facilita los procesos de difusión. Por el contrario, si esta distancia es grande, los átomos tienen que recorrer y difundir a mayores distancias y la transformación se ralentiza.

3.1.2.1. Descripción matemática de la transformación

3.1.2.1.1. Función de nucleación, \dot{N}

En un trabajo en el que se estudiaba la formación isotérmica de la austenita en un acero perlítico, *Roosz et al* [38] establecieron de forma teórica la siguiente función de nucleación de tipo *Arrhenius*:

$$\dot{N} = f_N \exp\left(-\frac{Q_N}{k_B \Delta T}\right) \quad (3.5)$$

donde:

- $Q_N \equiv$ Energía de activación para la nucleación de austenita en perlita,
- $k_B \equiv$ Constante de Boltzmann,
- $\Delta T = T - A_{c_1} \equiv$ Sobrecalentamiento,
- $A_{c_1} \equiv$ Temperatura de comienzo de la formación de austenita, y
- $f_N \equiv$ Función morfológica que depende del número de lugares de nucleación por unidad de volumen de perlita.

La función morfológica f_N se expresa por la siguiente ecuación:

$$f_N = C_1 (N_V^P)^d \quad (3.6)$$

donde:

- $N_V^P \equiv$ Número de lugares de nucleación por unidad de volumen de perlita,
- C_1 y $d \equiv$ Constantes experimentales

En este trabajo el valor de la temperatura A_{c_1} vendrá dado por la ecuación empírica de *Andrews* [288]:

$$A_{c_1} = 723 - 10.7(\%Mn) - 16.9(\%Ni) + 29.1(\%Si) + 16.9(\%Cr) + 290(\%As) + 6.38(\%W) \quad (3.7)$$

donde:

- $\%Mn \equiv$ % en masa de manganeso ,
- $\%Ni \equiv$ % en masa de níquel,
- $\%Si \equiv$ % en masa de silicio,
- $\%Cr \equiv$ % en masa de cromo,
- $\%As \equiv$ % en masa de arsénico, y
- $\%W \equiv$ % en masa de wolframio,

La nucleación de austenita no se produce al azar en el interior de la perlita [27], sino que ésta debe producirse en las regiones donde haya un suministro de carbono que propicie la aparición de los núcleos de austenita. Estos lugares son las interfases ferrita/cementita. Por lo tanto, en teoría existen tres posibles lugares para la nucleación de austenita desde la perlita (**Figura 3.1**): A) cualquier interfase ferrita/cementita en el interior de la colonia; B) las intersecciones de las láminas de cementita con la superficie de las fronteras de las colonias de perlita y C) las intersecciones de las láminas de cementita con los bordes de las colonias de perlita.

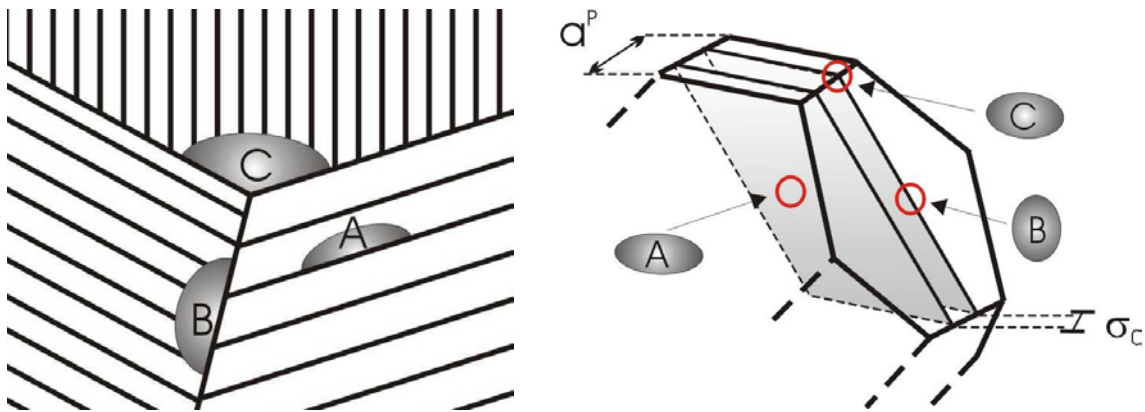


Figura 3.1.- Posibles lugares de nucleación de la austenita en el interior de la perlita

Tal como se indicó anteriormente, diversos estudios experimentales [27, 38, 41, 42, 44, 65-67] han puesto de relieve que la nucleación de austenita tiene lugar en las fronteras de las colonias de perlita, lo cual descarta los lugares de nucleación tipo A) (interior de las colonias). En este sentido, *Roosz et al* [38], observaron que sus datos experimentales se ajustaban mejor cuando se consideraba que los lugares de nucleación preferentes eran las intersecciones de las láminas de cementita con las fronteras de las colonias de perlita (lugar

tipo C en **Figura 3.1**) en vez de con las superficies de las fronteras de las colonias de perlita (lugar tipo B en **Figura 3.1**).

Si se consideran las colonias de perlita como octaedros truncados (*apartado 2.1.5.3.2.*), el número de lugares de nucleación por unidad de volumen de perlita (lugares tipo C) se puede deducir fácilmente como el número de intersecciones de los bordes de colonia con las láminas de cementita por unidad de volumen de perlita [289], de acuerdo con la siguiente expresión:

$$N_V^P = \frac{L_V^{P/P}}{3\sigma_0} = \frac{36a^P}{8\sqrt{2}(a^P)^3} \frac{1}{3\sigma_0} = \frac{3a^P}{2\sqrt{2}(a^P)^3 \sigma_0} \approx \frac{1}{(a^P)^2 \sigma_0} \quad (3.8)$$

donde:

- $L_V^{P/P} \equiv$ Longitud de borde de colonia por unidad de volumen de perlita,
- $\sigma_0 \equiv$ Espaciado interlaminar, y
- $a^P \equiv$ Longitud de borde de colonia de perlita.

En este cálculo, se ha tenido en cuenta que un mismo borde de colonia de perlita es compartido por tres colonias diferentes (factor 3 en el segundo miembro de la *expresión 3.8*).

Tabla 3.1. *Parámetros experimentales de la función de nucleación de Roosz (ecuaciones 3.5 y 3.6).*

$C_1, \text{ mm}^3 \text{ s}^{-1}$	d	$Q_N/k_B, K$
1.378×10^{-12}	2	25.38

Sustituyendo las *ecuaciones 3.8, 3.6* y los valores experimentales que se detallan en la **Tabla 3.1** en la *ecuación 3.5*, la forma general de la función de nucleación, \dot{N} , en condiciones isotérmicas, de acuerdo con *Roosz et al* se escribiría como:

$$\dot{N} = \frac{1.378 \times 10^{-12}}{\left[(a^P)^2 \sigma_0 \right]^2} \exp\left(-\frac{25.38}{(T - Ac_1)} \right) \frac{1}{mm^3s} \quad (3.9)$$

Como ya se ha comentado, estos autores se centraron en el estudio de la formación isotérmica de la austenita. La temperatura era, por tanto, un parámetro constante en sus cálculos y el tiempo marcaba la pauta de la transformación y, como consecuencia, condicionaba las constantes experimentales. En este trabajo se estudia la formación de la austenita en calentamiento continuo a una velocidad constante, \dot{T} . De acuerdo con los trabajos de *Roberts y Mehl* [24], *Albutt y Garber* [217] y *Caballero et al* [41, 42] debe asumirse que la función de nucleación está afectada por la velocidad de calentamiento.

En este trabajo se ha modificado la función de nucleación propuesta por *Roosz et al* [38], con objeto de tener en cuenta el hecho de que la transformación tiene lugar durante un calentamiento continuo, es decir, en condiciones anisotérmicas y no isotérmicas. Para llevar a cabo esta modificación, se mantiene que la energía necesaria para activar la nucleación de la austenita en el interior de la perlita, Q_N , va a ser igual a la obtenida experimentalmente por *Roosz et al* [38], pero se incorpora a la *expresión 3.5* propuesta por estos investigadores una función y_N que depende de la velocidad de calentamiento.

Así, la nueva función de nucleación, \dot{N} , propuesta en este trabajo adopta la forma:

$$\dot{N} = f_N y_N \exp\left(-\frac{25.38}{(T - Ac_1)} \right) \quad (3.10)$$

Donde f_N es la misma que la de la función de nucleación de *Roosz et al*, expresada anteriormente en la *ecuación 3.6*:

$$f_N = \frac{C_1}{\left[(a^P)^2 \sigma_0 \right]^2} \quad (3.11)$$

e y_N es una función dependiente de la velocidad de calentamiento, para la que se propone una expresión de la forma:

$$y_N = C_2 \dot{T}^L \quad (3.12)$$

donde:

- C_1 y C_2 \equiv Constantes experimentales,
- \dot{T} \equiv Velocidad de calentamiento, y
- L \equiv Parámetro experimental,

Por tanto, la nueva ecuación propuesta para la función de nucleación de la austenita en el interior de la perlita se obtiene introduciendo las ecuaciones 3.11 y 3.12 en 3.10:

$$\dot{N} = \frac{C_3 \dot{T}^L}{\left[(a^P)^2 \sigma_0 \right]^2} \exp \left(- \frac{25.38}{(T - Ac_1)} \right) \quad (3.13)$$

donde $C_3 = C_1 C_2$

3.1.2.1.2. Función de crecimiento, G

Una vez que se ha producido la nucleación de la austenita en la perlita, estos núcleos tenderán a crecer por difusión de carbono en la austenita formada [27, 28, 39, 71]. El proceso ocurrirá de la siguiente manera: la cementita, por encima de la temperatura Ac_1 , comenzará a descomponerse y el carbono procedente de ella difundirá a través de los núcleos de austenita, desde la interfase cementita/austenita (θ/γ) hasta la interfase austenita/ferrita (γ/α). La interfase γ/α avanzará y la interfase θ/γ retrocederá a medida que la cementita se vaya disolviendo y vaya suministrado su carbono hacia la ferrita a través de la austenita formada. La aportación de carbono a la ferrita induce su transformación a austenita.

De acuerdo con Roosz *et al* [38], la función de crecimiento, G , de la austenita se expresa por la ecuación de tipo Arrhenius:

$$G = f_G \exp \left(- \frac{Q_G}{k_B \Delta T} \right) \quad (3.14)$$

donde:

- $Q_G \equiv$ Energía de activación para el crecimiento de los núcleos de austenita en el interior de la perlita,
- $k_B \equiv$ Constante de *Boltzmann*,
- $\Delta T = T - A_{c_1} \equiv$ Sobrecalefacción,
- $A_{c_1} \equiv$ Temperatura de comienzo de la formación de austenita (que viene dado por la ecuación 3.3, [288]), y
- $f_G \equiv$ Función morfológica que depende de la distancia efectiva de difusión, que en este caso es el espaciado interlaminar, σ_0 , y que adopta la forma:

$$f_G = C_4 f(\sigma_0) \quad (3.15)$$

donde:

- $f(\sigma_0) \equiv$ Función del espaciado interlaminar de la perlita,
- $C_4 \equiv$ Constante experimental,

La función $f(\sigma_0)$, según estos autores [38], se puede escribir como:

$$f(\sigma_0) = \frac{C_5}{\sigma_0^Z} \quad (3.16)$$

donde:

- $C_5 \equiv$ Constante experimental,
- $Z \equiv$ Parámetro que puede tomar los valores: $Z = 1$, si el crecimiento de los granos está controlado por un mecanismo de difusión en volumen [117, 120]; o $Z = 2$, si el crecimiento se produce por difusión en la intercara [118].

Tabla 3.2. Parámetros experimentales de la función de crecimiento de Roosz (ecuaciones 3.1 y 3.2).

$C_4 x C_5, \text{ mm}^3 \text{ s}^{-1}$	Z	$Q_G/k_B, \text{ K}$
$7,0 \times 10^{-11}$	2	29,70

Sustituyendo las ecuaciones 3.16, 3.15 y los valores experimentales que se detallan en la Tabla 3.2 en la expresión 3.14, la forma general de la función de crecimiento, G , en condiciones isotérmicas, de acuerdo con *Roosz et al* se debería escribir como:

$$G = \frac{7,0 \times 10^{-11}}{\sigma_0^2} \exp\left(-\frac{29,70}{(T - A_{c1})}\right) \frac{mm}{s} \quad (3.17)$$

De nuevo hay que recordar que estos autores estudiaron la formación de la austenita en condiciones isotérmicas. Para condiciones anisotérmicas –calentamiento continuo a velocidad constante- estará afectada por la propia velocidad de calentamiento. Como consecuencia, en este trabajo se propone una nueva función de crecimiento derivada de la de *Roosz et al*, pero modificada para tener en cuenta el hecho de que la transformación se produce en calentamiento continuo. Esta modificación se efectúa incorporando a la expresión 3.14 una función y_G . La energía necesaria para activar el crecimiento de la austenita en el interior de la perlita se mantiene igual que la de *Roosz et al* [38].

De esta forma, la nueva función de crecimiento, G , propuesta en este trabajo se expresa por la ecuación:

$$G = f_G y_G \exp\left(-\frac{25,38}{(T - A_{c1})}\right) \quad (3.18)$$

Ya que las temperaturas a las que va a producirse la transformación durante un calentamiento continuo van a ser lo suficientemente elevadas, puede asumirse que la transformación va a estar controlada por la difusión en volumen de carbono en la austenita. Por lo tanto, de acuerdo con [117, 120], la función preexponencial, f_G , se expresa como:

$$f_G = \frac{C_6}{\sigma_0} \quad (3.19)$$

Por otro lado, para la función y_G que varía con la velocidad de calentamiento se propone una expresión de la forma:

$$y_G = C_7 \dot{T}^s \quad (3.20)$$

donde:

- C_6 y $C_7 \equiv$ Constantes experimentales,
- $\dot{T} \equiv$ Velocidad de calentamiento, y
- $S \equiv$ Parámetro experimental.

Según esto, la nueva expresión propuesta para la función de crecimiento de la austenita en el interior de la perlita durante un calentamiento continuo se obtiene al sustituir las ecuaciones 3.19 y 3.20 en 3.18:

$$G = \frac{C_8 \dot{T}^S}{\sigma_0} \exp\left(-\frac{29.70}{(T - A_{c1})}\right) \quad (3.21)$$

donde $C_8 = C_6 C_7$

3.1.2.1.3. Fracción de volumen de austenita formada desde la perlita

A continuación se presentan las ecuaciones que describen la formación de austenita en condiciones anisotérmicas a partir de una microestructura inicial de perlita. Basados en el formulismo introducido por *Avrami* en 1943 [290], el cual ha sido ampliamente comprobado y aceptado para el estudio de las transformaciones de estado sólido, se propone en este apartado una expresión para calcular la evolución de la fracción de volumen de austenita durante un calentamiento continuo.

Previamente, es necesario considerar que en esta primera etapa de la transformación, sólo se va a producir la disolución de la perlita, por lo que debe analizarse cómo tiene lugar la formación de austenita en el interior de esta fase. Se supone para ello que la nucleación comienza en un momento temporal τ (con $\tau > 0$). Asimismo se considera que los núcleos de austenita tienen simetría esférica. El número de núcleos que se van a formar entre un tiempo $t = \tau$ y $t = \tau + d\tau$ será:

$$N = V_T^P \dot{N} d\tau \quad (3.22)$$

donde:

- $V_T^P \equiv$ Volumen total ocupado por la perlita, y
- $\dot{N} \equiv$ Función de nucleación de austenita en perlita por unidad de volumen de perlita (*ecuación 3.13*).

Si el volumen ocupado por cada uno de los núcleos de austenita es $V_N^\gamma = 4\pi r^3/3$, el volumen total ocupado por los N núcleos aparecidos entre $t = \tau$ y $t = \tau + d\tau$ será:

$$dV^\gamma = \frac{4\pi r^3}{3} V_T^P \dot{N} d\tau \quad (3.23)$$

Suponiendo que el radio de los núcleos aparecidos en un momento $t = \tau$ crece linealmente con el tiempo según:

$$r = G(t - \tau) \quad (3.24)$$

donde:

- $G \equiv$ Función de crecimiento de los núcleos de austenita en el interior de la perlita (*ecuación 3.21*).

Introduciendo la *ecuación 3.24* en 3.23, el volumen total en un momento t ocupado por los núcleos de austenita aparecidos entre $t = \tau$ y $t = \tau + d\tau$ será:

$$dV^\gamma = \frac{4\pi}{3} V_T^P \dot{N} G^3 (t - \tau)^3 d\tau \quad (3.25)$$

Si se integra a todos los posibles tiempos de nucleación, se obtiene el volumen total ocupado por los núcleos formados a lo largo de toda la transformación:

$$V^\gamma = \frac{4\pi}{3} \int_0^t V_T^P \dot{N} G^3 (t - \tau)^3 d\tau \quad (3.26)$$

En esta expresión, las variables \dot{N} y G son independientes del tiempo (*ecuaciones 3.13 y 3.21*), por lo que la integral se puede resolver analíticamente de forma sencilla. Así:

$$V^\gamma = \frac{\pi}{3} V_T^P \dot{N} G^3 t^4 \quad (3.27)$$

Si se pasa V_T^P al miembro izquierdo de la *ecuación* 3.27, se obtendrá una expresión para la fracción de volumen de austenita transformada a partir de la perlita en condiciones isotérmicas, denominada fracción de volumen extendido, que toma la forma:

$$V_{EXT}^P = \frac{V^\gamma}{V_T^P} = \frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 t^4 \quad (3.28)$$

La *expresión* 3.28, considera la formación de austenita en el interior de una microestructura completamente perlítica. Si sólo una fracción inicial, V_0^P , de la microestructura fuera perlita, la *ecuación* se reescribiría como:

$$V_{EXT}^P = V_0^P \frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 t^4 \quad (3.29)$$

Si los núcleos están suficientemente alejados unos de otros durante la transformación, esta expresión podría ser válida. Sin embargo, a partir de una cierta fracción de volumen de austenita transformada, es previsible que los granos de austenita vayan a interactuar. A esta interacción se la denomina pinzamiento fuerte (*'hard impingement'*). Si se utiliza la *expresión* 3.29 para describir la evolución de la fracción de volumen de austenita en todo el intervalo de tiempos durante el que se produce la transformación perlita-austenita, se podría incurrir en errores importantes de predicción. La *ecuación* 3.29 no predice el pinzamiento fuerte, lo que lleva a sobreestimar la fracción de volumen transformada porque incluye el volumen solapado entre los núcleos adyacentes. En el mismo sentido, la utilización de esta expresión permitiría que nuevos núcleos formados durante el proceso aparecieran en regiones de austenita previamente formadas. El volumen ocupado por la austenita y definido mediante la *ecuación* 3.29 se denomina, como se señaló anteriormente, volumen extendido. Es de suponer, en este sentido, que cuando tenga lugar el pinzamiento fuerte entre granos, el ritmo de transformación de la austenita disminuirá. *Avrami* [290, 291], basándose en estas observaciones, supuso que el ritmo de transformación de la fase que está formándose (en nuestro caso austenita) debe ser proporcional a la cantidad de fase matriz que queda por transformar (en este caso, perlita). De esta forma, propuso la siguiente expresión para

relacionar el ritmo de transformación de la fracción de volumen real, V_γ^P , con la fracción de volumen extendido, V_{EXT}^P , en condiciones de pinzamiento fuerte:

$$\frac{dV_\gamma^P}{dt} = \frac{dV_{EXT}^P}{dt} \left(1 - \frac{V_\gamma^P}{V_0^P} \right) \quad (3.30)$$

Derivando la ecuación 3.29 respecto al tiempo y sustituyéndola en 3.30, se obtendrá:

$$\frac{dV_\gamma^P}{dt} = \frac{4\pi}{3} \dot{N} G^3 t^3 \left(1 - \frac{V_\gamma^P}{V_0^P} \right) V_0^P \quad (3.31)$$

Si se hace separación de variables y se integra la expresión 3.31:

$$V_\gamma^P = V_0^P \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 t^4 \right) \right] \quad (3.32)$$

Esta expresión se ajusta a la realidad física de la transformación y describe, la evolución de la fracción de volumen de austenita formada durante un mantenimiento isotérmico. Debido a que para tiempos pequeños se puede aplicar la aproximación, $e^{-\frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 t^4} = 1 - \frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 t^4$, la expresión anterior se simplificará a:

$$V_\gamma^P = V_0^P \frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 t^4 \quad (3.33)$$

Esta expresión es idéntica a la expresión 3.29 y es válida para describir la evolución de la fracción de volumen a tiempos cortos de transformación. Por otro lado, a tiempos grandes,

$e^{-\frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 t^4} = 0$, la ecuación 3.32 se reduce a:

$$V_\gamma^P = V_0^P \quad (3.34)$$

Es decir, toda la perlita inicial se ha transformado a austenita. Por lo tanto, las ecuaciones 3.33 y 3.34 reproducen los resultados experimentales obtenidos para el estado inicial (tiempo pequeño) y el estado final (tiempo grande) de la transformación. La ecuación 3.32

supone una buena hipótesis para describir la cinética de transformación en condiciones isotérmicas (temperatura constante).

Como demostraron *Lusk et al* [292] si se despeja el tiempo en la ecuación 3.32 y se introduce en 3.31 se obtiene la siguiente ecuación, equivalente a 3.32, en la que el tiempo no aparece explícitamente:

$$\frac{dV_\gamma^P}{dt} = \left(\frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 \right)^{1/4} \left[4 \left[-\ln \left(\frac{V_0^P - V_\gamma^P}{V_0^P} \right) \right]^{3/4} (V_0^P - V_\gamma^P) \right] = h_p(T) f(V_\gamma^P) \quad (3.35)$$

El ritmo de transformación se puede escribir, de esta forma, como el producto de dos funciones, una dependiente de la temperatura y otra dependiente de la fracción de volumen de austenita formada:

$$h_p(T) = \left(\frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 \right)^{1/4} \quad (3.36)$$

$$f(V_\gamma^P) = 4 \left[-\ln \left(\frac{V_0^P - V_\gamma^P}{V_0^P} \right) \right]^{3/4} (V_0^P - V_\gamma^P) \quad (3.37)$$

Si se sustituye el valor de \dot{N} (ecuación 3.13) y G (ecuación 3.21) en la ecuación 3.36 se obtiene:

$$h_p(T) = \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/4} \left\{ \left[f_N y_N (f_G y_G)^3 \right] \exp \left[-\frac{(Q_N + 3Q_G)}{(T - A c_1)} \right] \right\}^{1/4} = K_0 \exp \left(-\frac{Q}{\Delta T} \right) \quad (3.38)$$

donde:

$$K_0 = \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/4} \left[f_N y_N (f_G y_G)^3 \right]^{1/4} = \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/4} \left(\frac{C_3 \dot{T}^L}{[(a^P)^2 \sigma_0]^2} \right)^{1/4} \left(\frac{C_8 \dot{T}^S}{\sigma_0} \right)^{3/4} \quad (3.39)$$

$$Q = \frac{1}{4} (Q_N + 3Q_G) \quad (3.40)$$

Si se separan variables en la *ecuación 3.35* y se integra entre $(0, V_\gamma^a)$ y $(0, t)$, se obtiene:

$$H_p(T, t) = \int_0^t h_p(T) dt = \int_0^{V_\gamma^P} \left[\frac{1}{f(V_\gamma^P)} \right] dV_\gamma^P = F(V_\gamma^P) \quad (3.41)$$

Sustituyendo el valor de $f(V_\gamma^P)$, *ecuación 3.37*, en el tercer miembro de esta expresión y e igualando a $H_p(T, t)$ se obtiene:

$$H_p(T, t) = \int_0^{V_\gamma^P} \left\{ 4 \left[-\ln \left(\frac{V_0^P - V_\gamma^P}{V_0^P} \right) \right]^{3/4} (V_0^P - V_\gamma^P) \right\}^{-1} dV_\gamma^P \quad (3.42)$$

Si se integra el miembro derecho de esta ecuación y se despeja la variable fracción de volumen, V_γ^P , resulta:

$$V_\gamma^P = V_0^P \left\{ 1 - \exp \left[- (H_p(T, t))^4 \right] \right\} \quad (3.43)$$

En esta *expresión*, de acuerdo con la *ecuación 3.41*, $H_p(T, t)$ es una función que depende del ciclo térmico aplicado a la muestra:

$$H_p(T, t) = \int_0^t h_p(T) dt = \int_0^t K_0 \exp \left(-\frac{Q}{\Delta T} \right) dt \quad (3.44)$$

En condiciones isotérmicas, $h_p(T)$ es constante y sale fuera de la integral y resulta que $H_p(T, t) = h_p(T)t$. En en estas circunstancias y de acuerdo con 3.36, al sustituir

$$H_p(T, t) = h_p(T)t = \left(\frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 \right)^{1/4} t \text{ en la } \textit{ecuación 3.43}, \text{ se obtendrá la } \textit{expresión 3.32} \text{ como}$$

era de esperar.

La *ecuación 3.43* junto con 3.44 permite calcular lo que ha variado la fracción de volumen de austenita formada cuando ha transcurrido un cierto tiempo dt en condiciones isotérmicas. Sin embargo, en este trabajo, se pretende conocer cómo evoluciona la fracción de volumen

de austenita en condiciones anisotérmicas; es decir, cuando el sistema eleva su temperatura un cierto dT para cada dt .

Si el calentamiento de la muestra se realiza de forma lineal, a velocidad \dot{T} constante, entonces ($T = \dot{T}t + Ac_1$) y el tiempo (dt) y la temperatura (dT) durante el proceso de la transformación se pueden relacionar de forma sencilla a través de las siguientes ecuaciones:

$$t = \Delta T / \dot{T} = (T - Ac_1) / \dot{T} \quad (3.45)$$

donde:

- $Ac_1 \equiv$ Temperatura a la que se inicia la formación de austenita en calentamiento continuo.

$$dt = dT / \dot{T} \quad (3.46)$$

Sustituyendo la *ecuación 3.46* en *3.44* se obtiene una ecuación que, sustituida en la *ecuación 3.43*, permite obtener la ecuación que describe la evolución de la fracción de volumen de austenita en función de la temperatura de austenización ($T > Ac_1$) y de la velocidad de calentamiento (\dot{T}):

$$V_\gamma^P = V_0^P \left\langle 1 - \exp \left\{ - \left[\int_{Ac_1}^T K_0 \exp \left(- \frac{Q}{\Delta T} \right) \frac{dT}{\dot{T}} \right]^4 \right\} \right\rangle \quad (3.47)$$

Los valores de K_0 y Q vienen dados por la *ecuaciones 3.39* y *3.40*. La *ecuación 3.47* no se puede resolver analíticamente; hay que resolverla por métodos numéricos aproximados. En el **Apéndice A** se describen diversos métodos que se pueden utilizar en estos casos para determinar el valor de esta integral.

3.1.3. TRANSFORMACIÓN DE LA FERRITA EN AUSTENITA ($\alpha + \gamma' \rightarrow \gamma$). BASES DEL MODELO

1. Una vez que toda la perlita se ha convertido en austenita a la temperatura Ac_p (primera etapa), la microestructura presente estará compuesta por ferrita (α) y austenita con un contenido promedio en carbono de 0,8% (γ') composición eutectoide. Con el fin de modelizar esta segunda etapa de la austenización ($\alpha + \gamma' \rightarrow \gamma$) se van a tener en cuenta las siguientes aproximaciones:
2. Durante esta segunda etapa de la transformación, no se van a generar nuevos núcleos de austenita en la microestructura. Sólo se va a producir el crecimiento de los núcleos de austenita presentes en la matriz, los cuales han sido formados durante la disolución de la perlita en la primera etapa de transformación de austenización de una microestructura ferrítico-perlítica.
3. Se ignora la difusión de carbono en la ferrita, porque su solubilidad y difusividad en esta fase es mucho más pequeña que en la austenita. Por lo tanto, el crecimiento de la austenita a partir de la ferrita estará controlado por un mecanismo de difusión en volumen de carbono en la austenita formada [27, 28, 39, 71]. La transformación se va a producir en condiciones de para-equilibrio, ningún otro elemento aleante salvo el carbono va a difundir durante esta segunda etapa de la transformación. Sólo se establecerá un equilibrio respecto a la concentración de carbono en la austenita.
4. El hecho de que la fase austenita tenga un contenido en carbono promedio de 0,8% por encima de la temperatura Ac_1 , al final de la disolución de la perlita, supone un estado de no-equilibrio termodinámico. En esta situación, el exceso de carbono difundirá hacia la ferrita para formar nueva austenita. Este proceso de difusión, necesario para restablecer el equilibrio termodinámico en el sistema a la temperatura correspondiente, crea durante el calentamiento un gradiente de concentración de carbono en el interior de la austenita. Por lo tanto, durante la transformación, en el interior de la austenita rica en carbono procedente de la disolución de la perlita, va a existir un gradiente de concentración de carbono desde el centro de los granos austeníticos hasta la interfase γ/α . Este gradiente se mantendrá hasta el momento en el que finalice la transformación (temperatura Ac_3).

5. La distancia efectiva de difusión durante la transformación va a crecer con el tiempo y será igual al espesor de los granos de austenita.

6. Se asume que se va a mantener un equilibrio local en el interior de la austenita. La concentración promedio de carbono a cada temperatura de austenización en el intercrítico, va a venir dada por la concentración de carbono de equilibrio correspondiente a la frontera de fase $(\alpha + \gamma)/\gamma$ del diagrama de equilibrio del acero. Esto implica que no se va a disipar energía libre en el proceso de reparto de carbono a través de interfase γ/α . La transformación va a estar controlada por la velocidad con la que se mueva la interfase austenita/ferrita (γ/α). Se asume una geometría plana para describir el movimiento de la interfase.

7. Se considera el calentamiento continuo dividido en infinitas etapas isotérmicas, en las que el tiempo de permanencia, dt , a cada temperatura, T , es tan pequeño que puede asumirse la condición de estado estacionario. El gradiente de concentración de carbono en el interior de los granos de austenita se mantendrá constante a cada temperatura durante ese tiempo dt .

8. El coeficiente de difusión $D_C^{\gamma}(\bar{C}, T)$, va a ser constante en cada punto del sistema e independiente de la distancia al centro del grano ($dD_C^{\gamma}/dr = 0$). Sólo va a variar con la temperatura, y con la concentración promedio en carbono que la austenita tenga a esa temperatura.

3.1.3.1. Descripción matemática de la transformación

3.1.3.1.1. Crecimiento de un grano austenítico

Bajo los supuestos establecidos, esta segunda etapa de la transformación transcurrirá desde su inicio por difusión de carbono en la austenita. El carbono difundirá desde el centro de los granos de austenita en dirección a la ferrita y cruzará continuamente a través de la interfase (γ/α) hasta que toda la ferrita se haya convertido en austenita con una concentración promedio en carbono igual a la nominal del acero, C^n (**Figura 3.2**). En este momento, el

gradiente de carbono en el interior de la austenita se hará nulo y la transformación habrá concluido. El sistema habrá alcanzado la temperatura A_{c_3} .

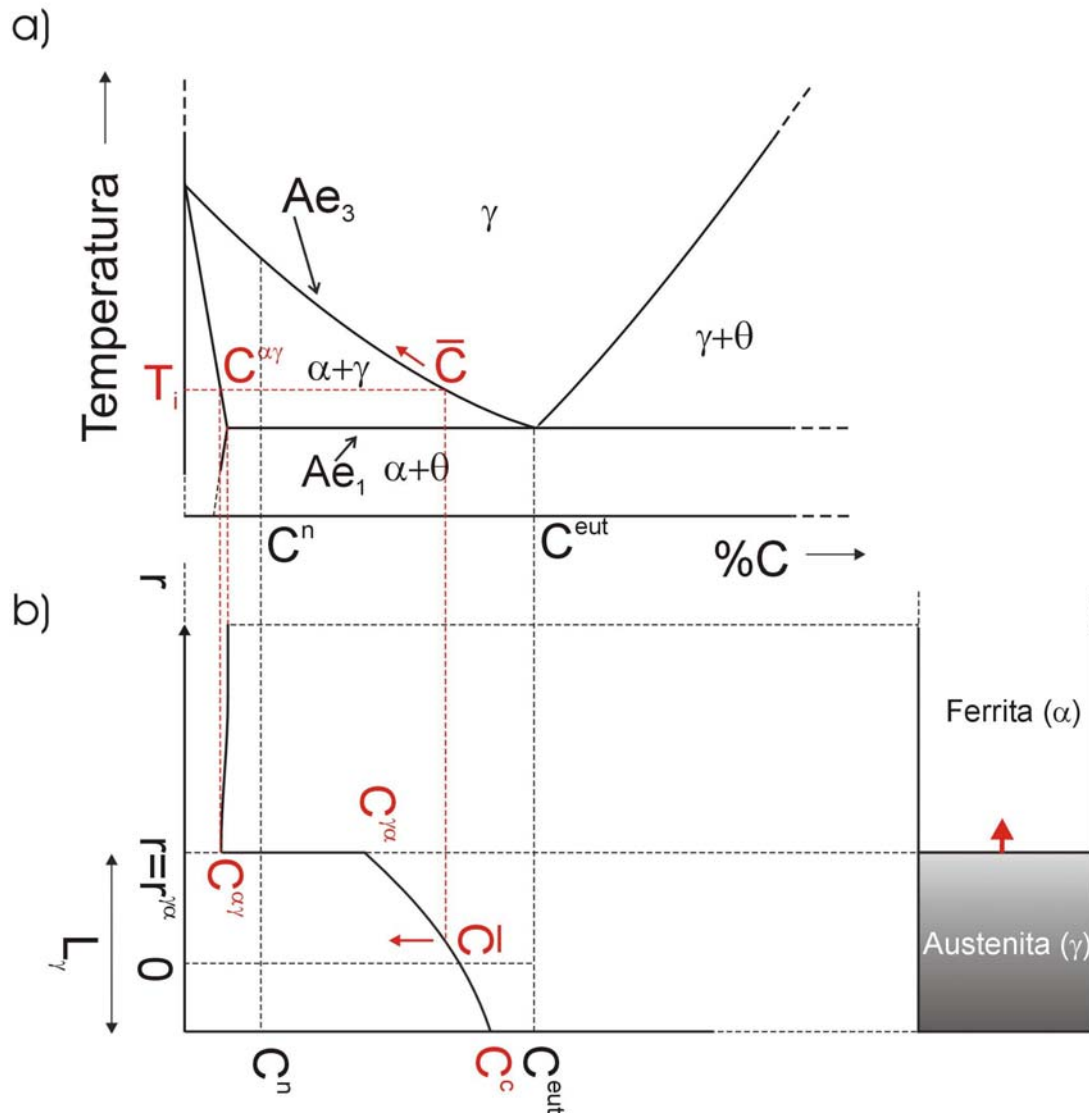


Figura 3.2.- a) Diagrama de equilibrio de la aleación Fe-C; b) perfil de concentración de carbono en la austenita (γ) y ferrita (α) durante la transformación de la ferrita en austenita.

En cada uno de los intervalos dt en que se puede dividir la curva de calentamiento y bajo las hipótesis realizadas anteriormente, la ecuación de difusión (segunda ley de Fick) del carbono en el interior de la austenita se puede simplificar:

$$\frac{dC^\gamma}{dt} = \frac{d}{dr} \left(D_C^\gamma \frac{dC^\gamma}{dr} \right) = D_C^\gamma \frac{d^2 C^\gamma}{dr^2} = 0 \quad (3.48)$$

donde:

- $C^\gamma \equiv$ Concentración de carbono en la austenita
- $D_C^\gamma \equiv$ Coeficiente de difusión de carbono en la austenita
- $r \equiv$ Variable espacial, normal a la interfase γ/α

A partir de la ecuación de difusión de carbono en la austenita, se puede calcular el gradiente de carbono en el interior de la austenita durante la transformación a cada temperatura de austenización. Las condiciones de frontera del problema son:

1) Para $T = A_{c_p}$ y $r = r^{\gamma\alpha} = 0$; donde $r^{\gamma\alpha}$ es la posición de la intercara γ/α (**Figura 3.3**)

$$\text{a) } r \leq r^{\gamma\alpha} \Rightarrow C^\gamma = C^{eut} \quad (\text{Austenita } \gamma')$$

$$\text{b) } r > r^{\gamma\alpha} \Rightarrow C^\alpha = C^{\alpha\gamma} \quad (\text{Ferrita } \alpha)$$

2) Para $T > A_{c_p}$;

$$\text{a) } r = -r_0 \Rightarrow C^\gamma = C^c \quad (3.51)$$

$$\text{b) } r = r^{\gamma\alpha} \Rightarrow C^\gamma = C^{\gamma\alpha} \quad (3.52)$$

$$\text{c) } r > r^{\gamma\alpha} \Rightarrow C^\alpha = C^{\alpha\gamma} \quad (3.53)$$

El proceso de austenización finalizará para $T = A_{c_3}$, donde $r^{\gamma\alpha} = r^\gamma$ y se cumplirá que:

$$\forall r \Rightarrow C^\gamma = C^n$$

donde:

- $C^\alpha \equiv$ Concentración de carbono en la ferrita
- $C^\gamma \equiv$ Concentración de carbono en la austenita
- $C^{eut} \approx 0,8\%$, concentración de carbono del eutectoide del diagrama de equilibrio Fe-C.
- $C^{\alpha\gamma} \approx 0.025$, Concentración de carbono en la interfase γ/α dentro de la ferrita

- $C^c \equiv$ Concentración de carbono en el centro de los granos de austenita ($C^{eut} \leq C^c \leq C^n$), con C^n la concentración nominal de carbono en el acero.
- $r^{\gamma\alpha} \equiv$ Posición de la interfase γ/α , y
- $r_0 \equiv$ radio de los núcleos de austenita al final de la disolución de la perlita.

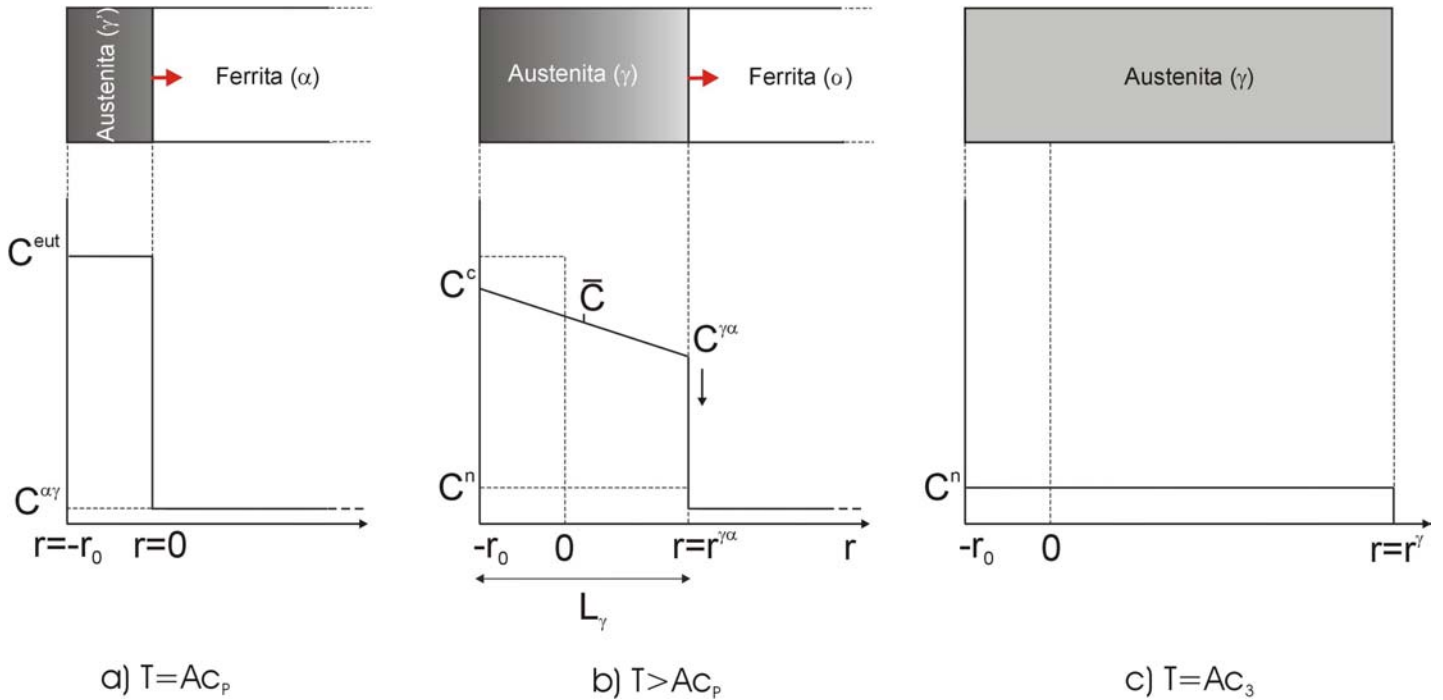


Figura 3.3.- Cálculo de la distancia efectiva de difusión durante la disolución de la ferrita. a) Momento en el que toda la perlita se ha disuelto en austenita ($T = A_{c_p}$); b) momento posterior $T > A_{c_p}$ en el que ha comenzado la disolución de la ferrita; y c) toda la ferrita se ha transformado en austenita.

Si se integra la expresión 3.48, se deduce que:

$$\frac{dC^\gamma}{dr} = C_9 \quad (3.54)$$

$$C^\gamma = C_9 \int_{-r_0}^r dr + C_{10} \quad (3.55)$$

Las constantes C_9 y C_{10} se deducen a partir de las condiciones de contorno. Si se aplican las condiciones definidas por las ecuaciones 3.51-3.52 para $T > A_{c_p}$, se obtiene:

$$r = -r_0 \quad \Rightarrow \quad C^\gamma = C^c = C_9 \int_{-r_0}^{-r_0} dr + C_{10} = C_{10} \quad (3.56)$$

$$r = r^{\gamma\alpha} \quad \Rightarrow \quad C^\gamma = C^{\gamma\alpha} = C_9 \int_{-r_0}^{r^{\gamma\alpha}} dr + C_{10} \quad (3.57)$$

Despejando la constante C_9 en la *ecuación 3.57* y sustituyendo el valor de la constante C_{10} deducido de la *ecuación 3.56*, se obtiene que:

$$C_9 = \frac{C^{\gamma\alpha} - C^c}{\int_{-r_0}^{r^{\gamma\alpha}} dr} = \frac{C^{\gamma\alpha} - C^c}{r^{\gamma\alpha} + r_0} = \frac{C^{\gamma\alpha} - C^c}{L_\gamma} \quad (3.58)$$

donde:

- $L_\gamma \equiv$ Semiespesor de la austenita formada a cada temperatura y, por consiguiente, distancia efectiva de difusión que tienen que recorrer los átomos de carbono desde el centro del grano hasta la interfase γ/α (**Figura 3.3**).

Si se sustituye el valor de esta constante en la *ecuación 3.54*, se deduce la forma del gradiente de concentración de carbono dentro de la austenita formada a cada temperatura:

$$\frac{dC^\gamma}{dr} = \frac{C^{\gamma\alpha} - C^c}{L_\gamma} = - \left(\frac{C^c - C^{\gamma\alpha}}{L_\gamma} \right) \quad (3.59)$$

Por otro lado, bajo la condición de estado estacionario introducida para simplificar la ecuación de difusión (*ecuación 3.48*), el flujo de átomos de carbono que, procedente de la austenita, atraviesa una unidad de área de interfase γ/α en cada intervalo dt haciendo avanzar dicha interfase hasta la posición $r = r^{\gamma\alpha}$, se puede expresar a través de la primera ley de Fick::

$$J_C^\gamma = -D_C^\gamma \frac{dC^\gamma}{dr} \Big|_{r=r^{\gamma\alpha}} dt \quad (3.60)$$

Para que avance la frontera transformando un dr de ferrita en austenita, es necesario que la concentración de la ferrita en ese dr haya aumentado desde $C^{\alpha\gamma}$ hasta $C^{\gamma\alpha}$. Esta cantidad de carbono es igual a:

$$(C^{\gamma\alpha} - C^{\alpha\gamma})dr \quad (3.61)$$

donde:

- $C^{\gamma\alpha} \equiv$ Concentración de carbono en la interfase γ/α dentro de la austenita, y
- $C^{\alpha\gamma} \equiv$ Concentración de carbono en la ferrita.

La cantidad de materia acumulada en la interfase (ecuación 3.61), procede del flujo de carbono expresado en la ecuación 3.60. Si se igualan ambas expresiones, se obtiene la siguiente ecuación que describe el balance de masas en la interfase γ/α durante la transformación de la ferrita en austenita:

$$-D_c^\gamma \frac{dC^\gamma}{dr} \Big|_{r=r^{\gamma\alpha}} dt = (C^{\gamma\alpha} - C^{\alpha\gamma})dr \quad (3.62)$$

De acuerdo con la expresión 3.62, la velocidad de avance de la interfase γ/α durante la transformación será:

$$G^{\gamma\alpha} = \frac{dr}{dt} = \frac{-D_c^\gamma \frac{dC^\gamma}{dr} \Big|_{r=r^{\gamma\alpha}}}{(C^{\gamma\alpha} - C^{\alpha\gamma})} \quad (3.63)$$

Sustituyendo en 3.63 el valor de dC^γ/dr de la ecuación 3.59, se obtiene la ecuación general para describir la velocidad de crecimiento de los granos de austenita durante la transformación de la ferrita, que obedece a la expresión:

$$G^{\gamma\alpha} = \frac{dr^{\gamma\alpha}}{dt} = \frac{D_c^\gamma (C^c - C^{\gamma\alpha})}{L_\gamma (C^{\gamma\alpha} - C^{\alpha\gamma})} \quad (3.64)$$

Para calcular la distancia efectiva de difusión de carbono (L_γ) en función de la posición de la interfase γ/α , se procede de la siguiente manera. Bajo el principio de conservación de la masa total del sistema, el carbono presente en el inicio de la transformación (área bajo la curva en la **Figura 3.3a**), debe ser igual al carbono presente en cualquier momento ($T > A_{c_p}$), (área bajo la curva en la **Figura 3.3b**). Considerando en ambos casos la misma distancia L_γ , el área en cada uno de los dos casos se expresa matemáticamente como:

$$T = A_{c_p}; \quad A_1 = (L_\gamma - r^{\gamma\alpha})C^{eut} + r^{\gamma\alpha}C^{\alpha\gamma} \quad (3.65)$$

$$T > A_{c_p}; \quad A_2 = L_\gamma C^{\gamma\alpha}(T) + \frac{L_\gamma}{2} [C^c(T) - C^{\gamma\alpha}(T)] \quad (3.66)$$

Por lo tanto, igualando las áreas se llega a la siguiente expresión de la distancia efectiva de difusión de carbono:

$$L_\gamma = \frac{2r^{\gamma\alpha} [C^{eut} - C^{\alpha\gamma}]}{[2C^{eut} - C^c(T) - C^{\gamma\alpha}(T)]} \quad (3.67)$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación 3.64. se obtiene la siguiente ecuación para describir la velocidad de crecimiento de los granos de austenita formada a partir de la ferrita, mediante el cálculo del avance de la intercara γ/α en cada dt :

$$G^{\gamma\alpha} = \frac{dr^{\gamma\alpha}}{dt} = \frac{D_C^\gamma}{r^{\gamma\alpha}} \left[\frac{C^c(T) - C^{\gamma\alpha}(T)}{C^{\gamma\alpha}(T) - C^{\alpha\gamma}} \right] \left[\frac{2C^{eut} - C^c(T) - C^{\gamma\alpha}(T)}{2[C^{eut} - C^{\alpha\gamma}]} \right] \quad (3.68)$$

Si se separan variables y se integra entre (0, t) y (0, $r^{\gamma\alpha}$),

$$r^{\gamma\alpha} = \left\{ D_C^\gamma \left[\frac{C^c(T) - C^{\gamma\alpha}(T)}{C^{\gamma\alpha}(T) - C^{\alpha\gamma}} \right] \left[\frac{2C^{eut} - C^c(T) - C^{\gamma\alpha}(T)}{[C^{eut} - C^{\alpha\gamma}]} \right] \right\}^{1/2} t^{1/2} \quad (3.69)$$

A partir de esta expresión, se puede definir la constante de crecimiento parabólico de la transformación $\alpha + \gamma' \rightarrow \gamma$ como:

$$\eta = \left\{ D_C^\gamma \left[\frac{C^c(T) - C^{\gamma\alpha}(T)}{C^{\gamma\alpha}(T) - C^{\alpha\gamma}} \right] \left[\frac{2C^{eut} - C^c(T) - C^{\gamma\alpha}(T)}{C^{eut} - C^{\alpha\gamma}} \right] \right\}^{1/2} \quad (3.70)$$

Evidentemente, para poder calcular esta expresión, es necesario conocer cómo va a evolucionar el perfil de concentración durante el calentamiento. Es decir, hay que conocer el valor de $C^c(T)$ y $C^{\gamma\alpha}(T)$.

Tal como se indicó anteriormente, debido a que la distancia efectiva de difusión del carbono durante la transformación de la perlita en austenita es muy pequeña, del orden del espaciado interlaminar de la perlita (en el acero estudiado $0.146 \mu\text{m}$), es previsible que al final de esta transformación el carbono se encuentre distribuido de una manera homogénea a lo largo de los núcleos de austenita formados. Basándose en este hecho bastante probable, se supondrá que la concentración inicial de carbono va a ser homogénea en toda la austenita al comienzo de la transformación de la ferrita e igual a la concentración del eutectoide del diagrama de fases.

Por otra parte, en este modelo se supone también que la composición promedio en carbono de la austenita a cada temperatura de calentamiento, $\bar{C}(T)$, va a venir determinada por la concentración de carbono de equilibrio correspondiente a la frontera de fase $(\alpha + \gamma)/\gamma$ del diagrama de equilibrio Fe-C ; es decir, tomará un valor inicial de 0.8% en masa a la temperatura denominada Ac_p (que marca el final de la disolución de la perlita) y disminuirá progresivamente durante la transformación hasta alcanzar un valor igual a la concentración nominal del acero, C^n , en la temperatura Ac_3 (final de la transformación).

Por encima de Ac_p , a medida que aumenta la temperatura, el carbono cerca de la interfase γ/α comenzará a difundir hacia la ferrita para restablecer el equilibrio termodinámico a la temperatura correspondiente. La difusión inicial de los átomos de carbono presentes cerca de la interfase hacia la fase ferrita, generará un gradiente de concentración en el interior de la austenita que irá desde el centro de los granos de austenita (mayor concentración de carbono) hasta la interfase γ/α (menor concentración de carbono). Además, cuanto mayor sea la velocidad de calentamiento, mayor será el gradiente de concentración de carbono en el interior de la austenita porque menor tiempo tendrán los átomos de carbono situados en el centro de los granos para difundir hasta la interfase a cada temperatura de calentamiento.

En este modelo se asume que la velocidad de calentamiento no va a afectar a la concentración promedio de la austenita a cada temperatura (que vendrá dada por la concentración de equilibrio como ya se ha dicho), pero sí se va a reflejar a través de la creación de un gradiente de concentración de carbono que existirá en el interior de esta fase como resultado del calentamiento.

De acuerdo con lo expuesto, la concentración en el centro de los granos austeníticos será mayor que la concentración promedio (concentración de equilibrio). Además, para que la concentración promedio en carbono de la austenita tome el valor de equilibrio es necesario que la concentración en la interfase sea menor que la concentración de equilibrio. En consecuencia, se considerará una buena aproximación suponer que la composición promedio en carbono de la austenita va a ser igual a la semisuma de la concentración de carbono en el centro del grano, $C^c(T)$ y en la interfase γ/α $C^{\gamma\alpha}(T)$:

$$\bar{C}(T) = \frac{C^{\gamma\alpha}(T) + C^c(T)}{2} \quad (3.71)$$

Por otro lado, se necesita una expresión que dé la concentración de carbono en el centro de la austenita en función de la temperatura y la velocidad de calentamiento y que cumpla los requisitos establecidos anteriormente. En este trabajo se propone la siguiente expresión:

$$C^c = \bar{C}(T) + [C^{eut} - \bar{C}(T)] [1 - \exp(-C_{11} \dot{T}^{C_{12}})] \quad (3.72)$$

Con $C_{11} = 1/10$ y $C_{12} = 1/4$.

Efectivamente, en la ecuación propuesta se verifica que cuando $\dot{T} = 0$ (no hay desarrollo de la transformación $\alpha \rightarrow \gamma$), la concentración $C^c = \bar{C}(T)$. Como para $T = A_{c_p}$ se cumple que $\bar{C}(T) = C^{eut}$, entonces para $\dot{T} = 0 \Rightarrow C^c = C^{eut}$. Para $\dot{T} \rightarrow \infty$, también se verifica que $C^c = C^{eut}$. En efecto, para muy altas velocidades de calentamiento, el carbono en el centro del grano no tiene tiempo para difundir y mantiene su concentración al valor inicial (C^{eut}). Esta ecuación refleja por tanto el hecho de que cuanto mayor sea la velocidad de calentamiento, menor es el tiempo de que dispone el carbono a cada temperatura para atravesar los granos austeníticos en dirección a la ferrita, lo cual se refleja en un aumento del gradiente de concentración en el interior de la austenita. Además, este gradiente tanto mayor será cuanto mayor sea la temperatura y la velocidad de calentamiento. Como se

supone que la concentración promedio de la austenita toma instantáneamente el valor de equilibrio a cada temperatura, para que se cumpla la *ecuación 3.71* es necesario asumir a su vez que todo el carbono que se queda en el centro de los granos de austenita y que no tiene tiempo de difundir, es igual al carbono que, por encontrarse más cerca de la interfase, sí puede difundir hacia la ferrita en ese mismo tiempo. Conocida la concentración en el centro de los granos de austenita y la concentración promedio de estos granos, de la *ecuación 3.71* se concluye que la concentración en la interfase será,

$$C^{\gamma\alpha}(T) = 2\bar{C}(T) - C^c(T) \quad (3.73)$$

La existencia de un gradiente en el interior de la austenita implica que haya una temperatura, T_c , diferente para cada velocidad de calentamiento a la cual la concentración en la interfase ($C^{\gamma\alpha}$) alcanzará la concentración nominal del acero (C^n) antes de que la concentración promedio (\bar{C}) disminuya hasta este valor (**Figura 3.4**). Como, desde un punto de vista termodinámico, la concentración nominal es la que tendrá la austenita al final de la transformación, cabe esperar que la concentración en la interfase, y en cualquier otra posición de la austenita, no pueda ser menor que la nominal; de otra forma, la concentración podría tomar valores por debajo de la concentración nominal del acero (lo que no tendría mucho sentido). A partir de la temperatura el gradiente de concentración estará determinado por el cumplimiento de la condición de equilibrio establecida a través de la *ecuación 3.71* y la nueva condición: $C^{\gamma\alpha}(T > T_c) = C^n$. De acuerdo con esto la concentración en el centro de los granos de austenita dejará de regirse por la *ecuación 3.72* y su valor vendrá expresado por la condición marcada por la *ecuación 3.71*, es decir:

$$C^c(T > T_c) = 2\bar{C}(T) - C^n \quad (3.74)$$

De esta forma, cuando el sistema llegue a la temperatura Ac_3 que marca el final de la transformación, toda la austenita tendrá un valor homogéneo e igual a la concentración nominal de carbono, $C^c = \bar{C} = C^{\gamma\alpha} = C^n$; como se establece termodinámicamente para una aleación Fe-C.

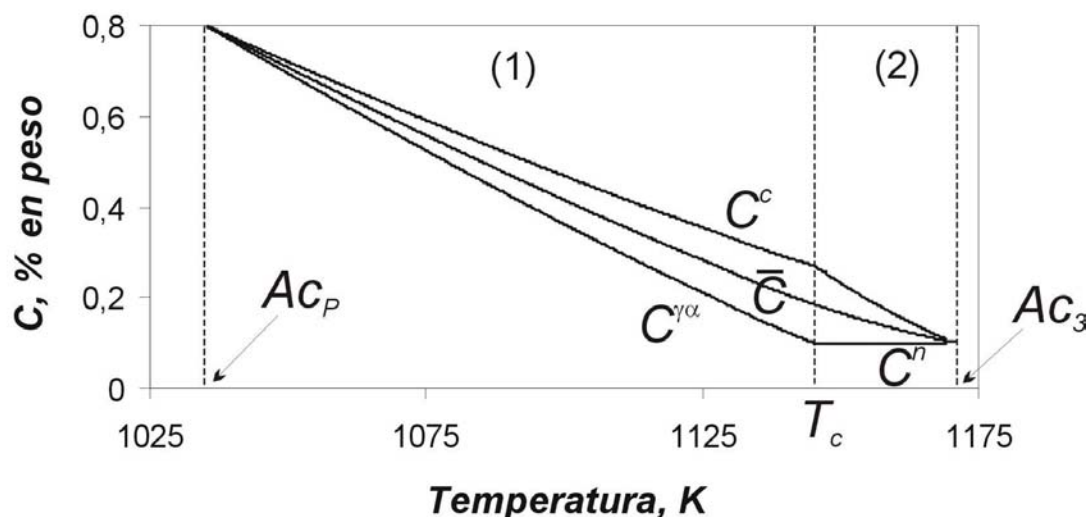


Figura 3.4.- Concentración de carbono en el centro de los granos de austenita (C^c), en promedio (\bar{C}) y en la interfase ($C^{\gamma\alpha}$) durante la transformación de la ferrita en austenita para: 1) $T < T_c$ ($C^{\gamma\alpha} = 2\bar{C} - C^c$) y 2) $T \geq T_c$ ($C^{\gamma\alpha} = C^n$) a una velocidad de 5°C/s .

Existen modelos termodinámicos que aproximan el cálculo de la concentración $\bar{C}(T)$ del diagrama de equilibrio. También existen paquetes informáticos comerciales como el 'MTDATA' [293, 294] y el 'Thermocalc' [295, 296] que contienen bases de datos termodinámicos extensas, fiables y rigurosas. De ellas se pueden obtener los valores termodinámicos de equilibrio. En este caso, los resultados están basados en los cálculos realizados a partir de las ecuaciones termodinámicas desarrolladas por Shiflet et al para estudiar la transformación inversa $\gamma \rightarrow \alpha$ [297].

3.1.3.1.2. Número de núcleos de austenita formados a partir de la perlita N_V^0

Una de las hipótesis en que se basa este modelo implica que durante la austenización de una microestructura $P+F$, sólo se formarán núcleos de austenita durante la etapa en la que se produce la disolución de la perlita (apartado 3.1.2.). En la ecuación 3.13 de aquel apartado se propuso la siguiente expresión para calcular el número de núcleos formados, determinado a través de la función de nucleación de la austenita en la perlita:

$$\dot{N} = \frac{C_3 \dot{T}^L}{\left[(a^P)^2 \sigma_0 \right]^2} \exp\left(-\frac{25.38}{(T - A_{c_1})} \right) \quad (3.75)$$

Conocida la función de nucleación, se puede calcular el número de núcleos que se forman por unidad de volumen total de la muestra, según:

$$dN = V_0^P \dot{N} dt \quad (3.76)$$

donde:

- $V_0^P \equiv$ Fracción de volumen de perlita presente en la microestructura inicial.

Durante la formación de la austenita en el interior de la perlita, la parte de la perlita que queda sin transformar, y que es potencialmente susceptible de albergar nuevos núcleos de austenita, va disminuyendo. Sin embargo, la *expresión 3.76* no tiene en cuenta que el número de núcleos que se forman debe ir disminuyendo a medida que la perlita se transforme en austenita. Cuando ya no quede perlita en la microestructura, la formación de nuevos núcleos cesará. Para tener en cuenta esta realidad, se introduce un término corrector en la expresión anterior, quedando:

$$dN = V_0^P \dot{N} (V_0^P - V_\gamma^P) dt \quad (3.77)$$

donde:

- $V_\gamma^P \equiv$ Fracción de volumen de austenita formada a partir de la perlita (*ecuación 3.47*).

La *ecuación 3.77* ahora sí tiene en cuenta la disminución que se produce en el número de núcleos formados como resultado de la disminución de la fracción de volumen de perlita, que es, concretamente, donde tiene lugar la nucleación. A la hora de modelizar la transformación de la ferrita, interesa conocer, no el número de núcleos por unidad de volumen total de la muestra, sino el número de núcleos por unidad de volumen de ferrita, N_V^0 , porque es la fracción de esta fase, presente en la microestructura inicial, la que va a

transformar, y no el total. Así, dividiendo la *ecuación 3.77* por la fracción de volumen de ferrita inicial, V_0^α , se obtiene la expresión buscada:

$$dN = \frac{V_0^P}{V_0^\alpha} \dot{N}(V_0^P - V_\gamma^P) dt \quad (3.78)$$

Por último, es necesario precisar que esta expresión permite calcular el número de núcleos de austenita formados en cada intervalo isotérmico dt de la curva de calentamiento. Tal como se señaló anteriormente, en este trabajo el calentamiento de la muestra se realiza de forma lineal ($T = \dot{T}t + Ac_1$) y, como consecuencia, el tiempo (dt) y la temperatura (dT) se relacionan de forma sencilla a través de las *ecuaciones 3.45 y 3.46*.

Realizando en 3.78 el cambio de variable indicado en 3.46 e integrando entre $(0, N_V^0)$ y (Ac_1, Ac_p) , se obtiene la expresión:

$$N_V^0 = \frac{V_0^P}{V_0^\alpha} \frac{1}{\dot{T}} \int_{Ac_1}^{Ac_p} \dot{N}(V_0^P - V_\gamma^P) dT \quad (3.79)$$

donde:

- $N_V^0 \equiv$ Número de núcleos de austenita formados durante la transformación $P \rightarrow \gamma$ por unidad de volumen de ferrita.

La integral que aparece en la *expresión 3.79* no se puede resolver analíticamente. Para su resolución hay que utilizar los métodos numéricos aproximados que se detallan en el **Apéndice A**.

3.1.3.1.3. Fracción de volumen de austenita formada a partir de ferrita

A lo largo de este apartado se deducirán las ecuaciones que describen la formación de austenita en condiciones anisotérmicas a partir de una microestructura inicial de austenita enriquecida en carbono (γ' , procedente de la disolución de la perlita) y ferrita (hierro α). Al igual que para la transformación previa (perlita \rightarrow austenita) se introducirá el formalismo de

Avrami [290] para calcular la evolución de la fracción de volumen de austenita en calentamiento continuo durante la transformación de la ferrita.

A continuación se comentan brevemente las condiciones en las que se va a desarrollar esta segunda etapa de la transformación. Se parte de una microestructura inicial formada por austenita con un contenido promedio en carbono de un 0,8% y ferrita (hierro α) con un contenido de carbono constante de 0.025%. No va a haber formación de nuevos núcleos de austenita, sólo el crecimiento de los que ya se han formado en el interior de la perlita. La transformación se produce bajo condiciones de paraequilibrio, es decir, que va a estar controlada únicamente por la difusión de carbono en la austenita (no hay redistribución de otros elementos aleantes durante la transformación).

Si N_V^0 es el número de núcleos de austenita formados por unidad de volumen de ferrita (ecuación 3.79) y el volumen que ocupa un núcleo de austenita es $V_N^\gamma = 4\pi r^3/3$, la fracción de volumen total ocupada por la austenita transformada a partir de la ferrita o fracción de volumen extendido de austenita formada a partir de la ferrita, V_{EXT}^α , será:

$$V_{EXT}^\alpha = \frac{V^\gamma}{V_T^\alpha} = \frac{4}{3} \pi r^3 N_V^0 \quad (3.80)$$

donde:

- $V_T^\alpha \equiv$ Volumen total ocupado por la ferrita

De acuerdo con lo descrito anteriormente (ecuaciones 3.69 y 3.70), el radio de los núcleos de austenita en un tiempo t , se puede expresar según la ecuación:

$$r = \eta t^{1/2} \quad (3.81)$$

donde:

- $r \equiv$ Radio de los núcleos de austenita, y
- $\eta \equiv$ Constante de crecimiento parabólico de la transformación de ferrita a austenita cuyo valor a cada temperatura se puede calcular a partir de la ecuación 3.70.

Sustituyendo 3.81 en 3.80 y teniendo en cuenta, además, que en la ecuación 3.80 no se ha considerado que la ferrita sólo es una cierta fracción, V_0^α , del total de la microestructura inicial, se deduce:

$$V_{EXT}^\alpha = \frac{4}{3} \pi \eta^3 t^{3/2} N_V^0 V_0^\alpha \quad (3.82)$$

Esta expresión no tiene en cuenta que durante el crecimiento de los N_V^0 núcleos de austenita, es necesario evitar que se produzca la interacción entre los frentes de transformación, conocido como pinzamiento fuerte (*'hard impingement'*), que impide que ambos núcleos se solapen ocupando el mismo lugar. La ecuación 3.82 aumenta progresivamente su valor con el tiempo; por el contrario, en la realidad, cuando los frentes de transformación convergen, se produce una disminución del ritmo de transformación. Para tener en cuenta esta realidad física, Avrami [290] asume que el ritmo de transformación real es proporcional a la fracción de volumen de la fase que queda sin transformar (en este caso, ferrita). En consecuencia, la velocidad a la que se forma la fracción de volumen real de austenita a partir de ferrita, V_γ^α se puede escribir como:

$$\frac{dV_\gamma^\alpha}{dt} = \frac{dV_{EXT}^\alpha}{dt} \left(1 - \frac{V_\gamma^\alpha}{V_0^\alpha} \right) \quad (3.83)$$

Derivando la expresión 3.82 y sustituyéndola en la 3.83, se obtiene:

$$\frac{dV_\gamma^\alpha}{dt} = 2\pi\eta^3 t^{1/2} N_V^0 V_0^\alpha \left(1 - \frac{V_\gamma^\alpha}{V_0^\alpha} \right) \quad (3.84)$$

Si se agrupan términos, se integra entre $(0, V_\gamma^\alpha)$, $(0, t)$ y se despeja V_γ^α , se obtiene la expresión:

$$V_\gamma^\alpha = V_0^\alpha \left[1 - \exp\left(-\frac{4}{3} \pi \eta^3 N_V^0 t^{3/2}\right) \right] \quad (3.85)$$

Siguiendo un razonamiento paralelo al que se hacía para describir la transformación anisotérmica de perlita a austenita, se despeja la variable tiempo en la ecuación 3.85 y se

introduce en la *ecuación 3.84* para obtener una ecuación equivalente a la *ecuación 3.85* en la que el tiempo no aparece explícitamente [292]:

$$\frac{dV_{\gamma}^{\alpha}}{dt} = \left[6\pi^2 \eta^6 (N_V^0)^2 \right]^{1/3} \left[-\ln \left(\frac{V_0^{\alpha} - V_{\gamma}^{\alpha}}{V_0^{\alpha}} \right) \right]^{1/3} (V_0^{\alpha} - V_{\gamma}^{\alpha}) \quad (3.86)$$

El ritmo de transformación se puede escribir, de esta forma, como el producto de dos funciones, una dependiente de la temperatura y otra dependiente de la fracción de volumen de austenita formada:

$$\frac{dV_{\gamma}^{\alpha}}{dt} = h_{\alpha}(T) f(V_{\gamma}^{\alpha}) \quad (3.87)$$

donde, de acuerdo con las *ecuaciones 3.86* y *3.87*, cada una de las dos funciones (h y f) se expresa como:

$$h_{\alpha}(T) = \left[6\pi^2 \eta^6 (N_V^0)^2 \right]^{1/3} \quad (3.88)$$

$$f(V_{\gamma}^{\alpha}) = \left[-\ln \left(\frac{V_0^{\alpha} - V_{\gamma}^{\alpha}}{V_0^{\alpha}} \right) \right]^{1/3} (V_0^{\alpha} - V_{\gamma}^{\alpha}) \quad (3.89)$$

Si en la *ecuación 3.87* se hace separación de variables y se integra entre $(0, V_{\gamma}^{\alpha})$ y $(0, t)$, se obtiene:

$$H_{\alpha}(T, t) = \int_0^t h_{\alpha}(T) dt = \int_0^{V_{\gamma}^{\alpha}} \frac{dV_{\gamma}^{\alpha}}{f(V_{\gamma}^{\alpha})} = F(V_{\gamma}^{\alpha}) \quad (3.90)$$

sustituyendo en *3.90* la expresión de $f(V_{\gamma}^{\alpha})$ de la *ecuación 3.89*, se obtendrá la siguiente expresión de $H_{\alpha}(T, t)$:

$$H_{\alpha}(T, t) = \int_0^{V_{\gamma}^{\alpha}} \left\{ \left[-\ln \left(\frac{V_0^{\alpha} - V_{\gamma}^{\alpha}}{V_0^{\alpha}} \right) \right]^{1/3} (V_0^{\alpha} - V_{\gamma}^{\alpha}) \right\}^{-1} dV_{\gamma}^{\alpha} \quad (3.91)$$

Por último, si se integra el miembro derecho de la *ecuación 3.91* y se despeja la variable V_γ^α :

$$V_\gamma^\alpha = V_0^\alpha \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{2}{3} H_\alpha(T, t) \right)^{3/2} \right] \right\} \quad (3.92)$$

En esta expresión, de acuerdo con la *ecuación 3.90*, $H_\alpha(T, t)$ es una función que depende del ciclo térmico aplicado a la muestra. Sustituyendo la *ecuación 3.88* en 3.90, se llega a la siguiente expresión:

$$H_\alpha(T, t) = \int_0^t h_\alpha(T) dt = \left[6\pi^2 (N_V^0)^2 \right]^{1/3} \int_0^t \eta^2 dt \quad (3.93)$$

La *ecuación 3.92*, junto a la 3.93, permiten calcular la variación de la fracción de volumen de austenita formada a partir de la ferrita durante un intervalo de calentamiento dt . Como para el caso de la transformación anisotérmica $P \rightarrow \gamma$, se introduce en 3.93 el siguiente cambio de variable derivado del calentamiento a velocidad constante, \dot{T} :

$$t = \Delta T / \dot{T} = (T - A_{c_p}) / \dot{T} \quad (3.94)$$

donde:

- $A_{c_p} \equiv$ Temperatura a la cual finaliza la disolución de la perlita en el calentamiento continuo.

$$dt = dT / \dot{T} \quad (3.95)$$

$$H_\alpha(T, t) = \int_0^t h_\alpha(T) \frac{dT}{\dot{T}} = \left[6\pi^2 (N_V^0)^2 \right]^{1/3} \int_{A_{c_p}}^T \eta^2 \frac{dT}{\dot{T}} \quad (3.96)$$

En esta expresión, el límite inferior de integración es la temperatura a la que finaliza la disolución de la perlita (A_{c_p}), que marca, a su vez, el comienzo de la transformación de la ferrita. La combinación de las *ecuaciones 3.96* y 3.92 permite obtener una ecuación general para calcular la fracción de volumen de la austenita formada a partir de la ferrita, una vez

que toda la perlita se ha disuelto, durante un calentamiento continuo lineal, en función de la velocidad de calentamiento y de la temperatura de austenización:

$$V_{\gamma}^{\alpha} = V_0^{\alpha} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{[6\pi^2 (N_V^0)^2]^{1/2}}{\dot{T}^{3/2}} \left(\frac{2}{3} \int_{Ac_p}^T \eta^2 dT \right)^{3/2} \right] \right\} \quad (3.97)$$

En esta ecuación, N_V^0 se determina a partir de la *ecuación 3.79* y η a partir de la *ecuación 3.70*. La integral definida de la *ecuación 3.97* no se puede resolver analíticamente y hay que resolverla por métodos numéricos aproximados descritos en el **Apéndice A**.

3.1.4. FRACCIÓN DE VOLUMEN DE AUSTENITA FORMADA. ECUACIÓN GENERAL

De acuerdo con lo expuesto hasta ahora, la forma que tendría la ecuación general que describe la evolución de la fracción de volumen de austenita formada durante un calentamiento de una microestructura inicial formada por perlita y ferrita:

$$V_T^{\gamma} = V_{\gamma}^P (T \leq Ac_p) + V_{\gamma}^{\alpha} (T > Ac_p) \quad (3.98)$$

En esta expresión, $V_{\gamma}^P (T \leq Ac_p)$ y $V_{\gamma}^{\alpha} (T > Ac_p)$ vienen dados por las *ecuaciones 3.47* y *3.97*, respectivamente.

$$T \leq Ac_p; \quad V_{\gamma}^P = V_0^P \left\langle 1 - \exp \left\{ - \left[\int_{Ac_1}^T K_0 \exp \left(- \frac{Q}{\Delta T} \right) \frac{dT}{\dot{T}} \right]^4 \right\} \right\rangle \quad (3.99)$$

Donde los valores de Q y K_0 vienen dados por la *ecuaciones 3.39* y *3.40*, respectivamente.

$$T > Ac_p; \quad V_{\gamma}^{\alpha} = V_0^P + V_0^{\alpha} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{[6\pi^2 (N_V^0)^2]^{1/2}}{\dot{T}^{3/2}} \left(\frac{2}{3} \int_{Ac_p}^T \eta^2 dT \right)^{3/2} \right] \right\} \quad (3.100)$$

Donde los valores de N_v^0 y η vienen dados por las ecuaciones 3.79 y 3.70, respectivamente.

3.1.5. TAMAÑO DE GRANO AUSTENÍTICO (TGA) EN LA TEMPERATURA A_{c3}

A lo largo de los apartados anteriores de este capítulo se ha realizado un análisis profundo que ha culminado en la propuesta de modelización de las dos transformaciones que constituyen el proceso de austenización de un acero con microestructura inicial de ferrita-perlita, la $P \rightarrow \gamma$ y la $\gamma' + \alpha \rightarrow \gamma$. Finalizadas estas transformaciones a la temperatura A_{c3} , el acero es ya totalmente austenítico y a partir de esta temperatura, el calentamiento provocará el crecimiento de grano austenítico y, en su caso, la disolución y/o transformación de compuestos intersticiales

De acuerdo con la ecuación 2.3, el volumen de un grano austenítico tetrakaidecaédrico se expresa como:

$$V_{TKDH} = \sqrt{128}(a^\gamma)^3 \quad (3.101)$$

donde:

- $a^\gamma \equiv$ Logitud de la arista de un grano tetrakaidecaédrico

Por otro lado, de acuerdo con la ecuación 2.4, la distancia entre caras cuadradas de un tetrakaidecaedro se escribe:

$$D_C = \sqrt{8}(a^\gamma) \quad (3.102)$$

Si despejamos el valor de a^γ en 3.101, lo sustituimos en 3.102 obtenemos:

$$D_C = (2V_{TKDH})^{1/3} \quad (3.103)$$

Por otro lado, la *ecuación 3.79* permitía calcular el número de núcleos por unidad de volumen de ferrita, N_V^0 . Si multiplicamos esa cantidad por la fracción de volumen de ferrita presente en la microestructura inicial, tendremos el número de núcleos de austenita formados por unidad de volumen total de la muestra, $V_0^\alpha N_V^0$. Como el volumen promedio de un grano austenítico en la temperatura Ac_3 se puede expresar como la inversa del número de núcleos por unidad de volumen, si sustituimos $V_{TKDH} = (V_0^\alpha N_V^0)^{-1}$ en la *ecuación 3.103*, obtendremos el tamaño de grano austenítico promedio en la temperatura Ac_3 .

$$D_C = D_0^\gamma = \left(\frac{2}{V_0^\alpha N_V^0} \right)^{1/3} \quad (3.104)$$

3.2. CRECIMIENTO DE GRANO AUSTENÍTICO.

CONSIDERACIONES GENERALES

El estudio del crecimiento del grano austenítico ha acaparado un gran interés y atención en la literatura científica de los últimos 50 años (*apartado 1.2.2.3.*). La existencia de múltiples factores que pueden afectar a la movilidad de las fronteras de grano (aleantes en solución sólida segregados en la frontera de grano, partículas de segunda fase pinzando las fronteras, pinzamiento asociado con el espesor de la muestra, anisotropía de orientación y energías de frontera de grano y efectos topológicos asociados al hecho de que haya una distribución de granos enlazados) convierten este problema en uno de los más complejos de la metalurgia. El conocimiento de cómo evoluciona este parámetro es fundamental en el procesado termomecánico de los aceros porque determina directamente las propiedades mecánicas finales (*apartado 1.2.2.1.*).

De una forma rigurosa, las fronteras de grano no se pueden describir de una manera uniforme porque dos granos adyacentes dentro de una microestructura monofásica (en este caso austenita) se pueden orientar, uno con respecto a otro, de diferentes maneras, dando como resultado un gran abanico de estructuras de frontera de grano. Por lo tanto, antes de estudiar la interacción entre las partículas de segunda fase o los átomos de soluto en solución sólida con las fronteras de grano, se describirá la estructura y naturaleza de una frontera de grano. En la introducción (*apartado 1.2.2.3.*) de este trabajo ya se avanzaron algunos aspectos que se amplían y complementan a continuación.

3.2.1. MICROESTRUCTURA DE UNA FRONTERA DE GRANO

La naturaleza de una frontera de grano depende de la orientación entre granos adyacentes, así como de la orientación de cada uno de los granos con respecto a un plano origen aleatorio que contenga la frontera de grano. De esta forma, se pueden distinguir dos tipos fundamentales de fronteras de grano: fronteras de ángulo bajo y fronteras de ángulo alto. En la **Figura 3.5** se presentan dos tipos de fronteras de grano; a) inclinada y b) torcida (*'tilt'* y *'twist'* respectivamente) dependiendo de la rotación relativa realizada entre granos.

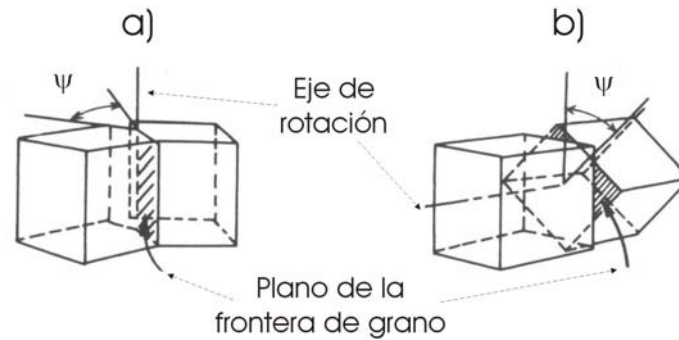


Figura 3.5.- Orientación relativa, ψ , entre dos granos que forman; a) una frontera inclinada pura; y b) una frontera torcida pura [298].

3.2.1.1. Fronteras de ángulo bajo

Se suelen denominar fronteras de ángulo bajo aquéllas con una desorientación entre granos adyacentes de ángulo ψ menor que 15° . Por debajo de este ángulo, la frontera se puede representar mediante una combinación de dislocaciones (**Figura 3.6**). Las fronteras de grano, por lo general, suelen ser una mezcla de fronteras inclinadas y torcidas que contienen una combinación de dislocaciones de borde (asociadas a fronteras puras inclinadas) y dislocaciones de tornillo (asociadas a fronteras puras torcidas).

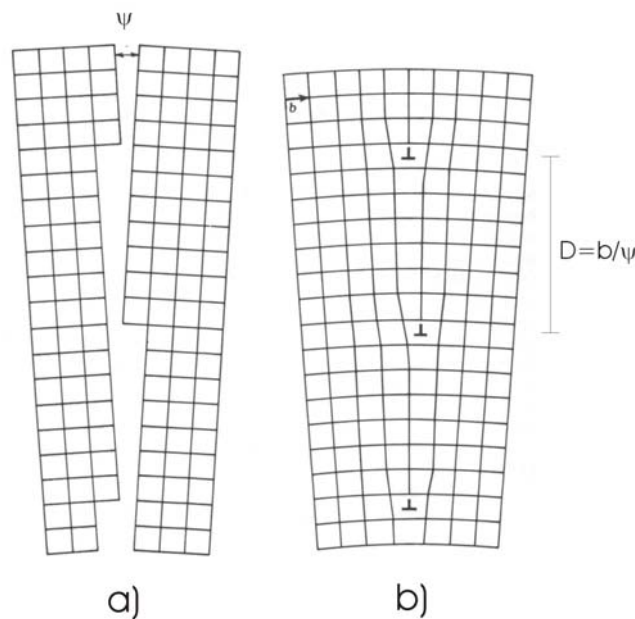


Figura 3.6.- a) Frontera inclinada de ángulo bajo; b) Frontera torcida de ángulo bajo. D es la distancia entre dislocaciones y b el vector de Burgers' [299].

Dentro de las fronteras de ángulo bajo, se pueden introducir las subfronteras, cuyo ángulo de desorientación se encuentra entre uno y diez grados.

3.2.1.2. Fronteras de ángulo alto

La configuración atómica de una frontera de ángulo alto es mucho más complicada que la de una frontera de ángulo bajo. Sin embargo, existe un tipo de fronteras de grano, descubiertas por *Kronberg* y *Wilson* [110], dentro de las fronteras de ángulo alto, denominadas ‘especiales’, que se caracterizan porque una fracción de las posiciones atómicas entre dos granos adyacentes, coinciden. Estos científicos, desarrollaron un modelo para describirlas, denominado *CLS* (*‘Coincidence Site Lattice’*). El grado de coincidencia lo caracterizaron por medio de la magnitud Σ , que es igual a la inversa de la fracción de volumen de lugares coincidentes. En general todas las fronteras de grano de ángulo alto se pueden caracterizar por un valor de Σ , sin embargo, sólo aquellas con un $\Sigma \leq 29$ se suelen denominar ‘especiales’. En la **Figura 3.7**, se presenta la unión entre dos granos desorientados un ángulo $\psi = 36,9^\circ$, en este caso, $\Sigma = 5$.

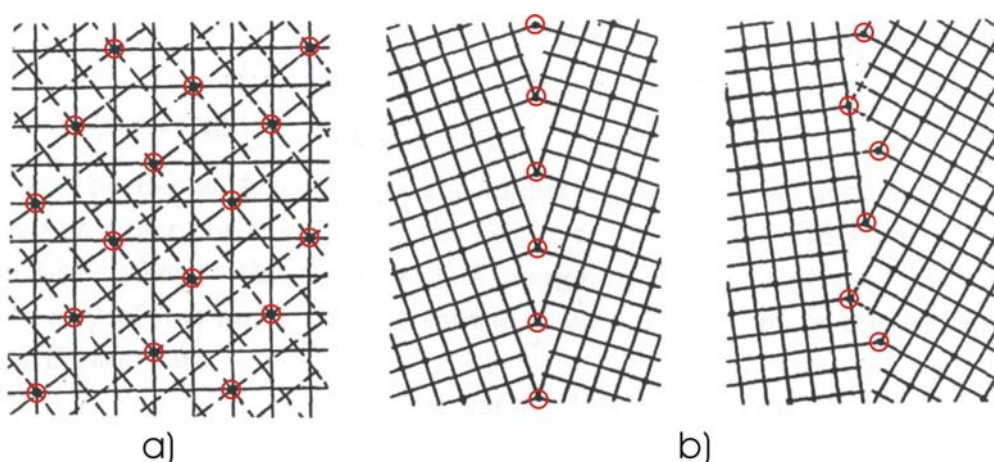


Figura 3.7.- a) Superposición de dos redes cuadradas rotadas un ángulo $\psi = 36,9^\circ$ con respecto al eje normal al plano. El número de lugares coincidentes se representa mediante círculos; b) dos microestructuras diferentes (Σ_b) caracterizadas por un $\Sigma = 5$ [300].

En la **Tabla 3.3** se presentan las fronteras caracterizadas por un $\Sigma \leq 19$. En la **Figura 3.7b** se puede observar que para un mismo Σ , la orientación de la frontera de grano afecta a la densidad de lugares coincidentes en un cierto plano de la frontera. Se suele denominar por

Σ_b a la inversa del número de lugares coincidentes por unidad de área. Un valor grande significa que no existen muchos lugares coincidentes, lo que a su vez implica un alto grado de distorsión en la microestructura.

Tabla 3.3. Valores característicos de las fronteras especiales con un $\Sigma \leq 19$ para redes cúbicas junto con la frecuencia con que se pueden observar en una microestructura cuya distribución de orientaciones se suponga al azar [300].

Σ	ψ	Frecuencia (%)	Σ	ψ	Frecuencia (%)
1	0	2,32	13b	27,8	0,43
3	60	1,81	15	48,2	0,99
5	36,9	1,18	17a	28,1	0,20
7	38,2	0,98	17b	61,9	0,39
9	38,9	1,07	19a	26,5	0,32
11	50,5	0,76	19b	46,8	0,23
13a	22,6	0,3			

La frecuencia con que una frontera especial se puede encontrar en una microestructura en la que se suponga una distribución de orientaciones al azar es menor de un 11%, el resto de las fronteras, que son la mayoría, se denominan ‘aleatorias’.

3.2.1.3. Energía de las fronteras de grano

Con respecto a un cristal ideal perfecto (sin defectos), una frontera de grano presenta un gran desorden en su microestructura interna. Un grado de desorden elevado se traducirá en una energía de frontera de grano elevada. Debido a que el espesor de las fronteras de grano es muy pequeño, se suelen considerar como una sucesión de defectos en dos dimensiones. La energía de una frontera de grano, de acuerdo con esto, se puede expresar como una energía por unidad de área. Para las fronteras de ángulo bajo, esta energía es función de la desorientación entre granos ψ [108, 109]:

$$\sigma_{FG} = B\psi(B' - \ln \psi) \quad (3.105)$$

con B' y B constantes independientes del valor de ψ .

Como se ha descrito anteriormente, las fronteras especiales presentan una serie de coincidencias en la red; este hecho confiere un cierto orden a este tipo de fronteras, lo que disminuiría su energía. Observaciones experimentales sobre la formación de fronteras especiales por rotación de granos durante el crecimiento de grano en diversos metales puros FCC indican que las fronteras especiales tienen menor energía que las aleatorias [301, 302]. Sin embargo, parece que no todas las fronteras especiales, presentan una baja energía. Por tanto el modelo CLS sería insuficiente para predecir la energía de una frontera de grano. En la literatura se pueden encontrar varios modelos que intentan describir la estructura de las fronteras de grano [111-114]; sin embargo, su aplicabilidad se suele reducir a un limitado número de fronteras de grano. Hoy en día no existe una fórmula general rigurosa para calcular la energía de la frontera de grano para fronteras de ángulo alto. Sin embargo, en general, se suele asumir que excepto para ciertas fronteras (algunas de las especiales), esta energía se puede considerar constante.

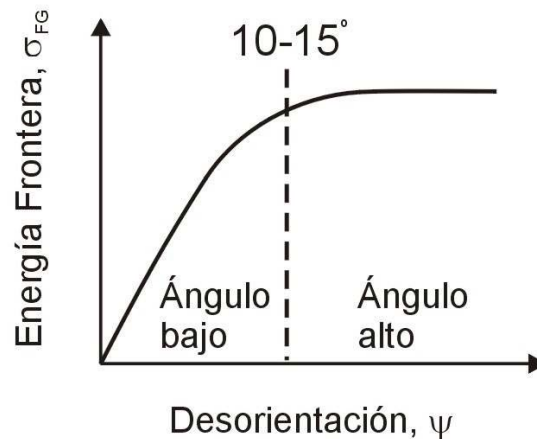


Figura 3.8.- Dependencia de la energía de la frontera de grano con la desorientación, ψ , entre granos que la forman [298].

3.2.1.4. Segregación de soluto en las fronteras de grano

La existencia de soluto en solución sólida dentro de la red de una fase formada por átomos de diferente tamaño, crea tensiones elásticas dentro del cristal. Las fronteras de grano, como se ha visto, son regiones de la red donde la distorsión atómica es mayor y, por tanto, su energía es mayor que la del interior de los granos cristalinos. En consecuencia, es

previsible que los átomos en solución sólida tiendan a difundir (segregarse) hacia las fronteras de grano, disminuyendo la tensión elástica creada en el cristal y bajando el estado energético de las fronteras de grano. En la **Figura 3.9** se puede observar cómo los elementos en solución sólida segregados disminuyen la energía de la frontera de grano de la matriz en la que se encuentren.

Como existe una gran variedad de fronteras de grano, cabe esperar que la segregación varíe de unas a otras dependiendo de la estructura. En este sentido, en estudios sobre la movilidad de las fronteras de grano se ha observado que en algunas fronteras especiales apenas hay segregación, mientras que en las fronteras de ángulo alto aleatorias sí se ha observado una alta segregación [303]. Esto sugiere que debido al mayor desorden en el interior de las fronteras de ángulo alto aleatorias, hay más sitios disponibles hacia los que los átomos de soluto puedan segregarse. En este sentido, se suele observar que la segregación está localizada en el núcleo de la frontera. Esta región es la más desordenada y en la que se supone la existencia de un mayor número de lugares susceptibles de ser ocupados. En general se puede establecer que el grado de segregación hacia una frontera de grano aumentará cuanto mayor sea el ángulo ψ y la densidad de dislocaciones. Las fronteras de ángulo alto presentarán mayor segregación que las de ángulo bajo.

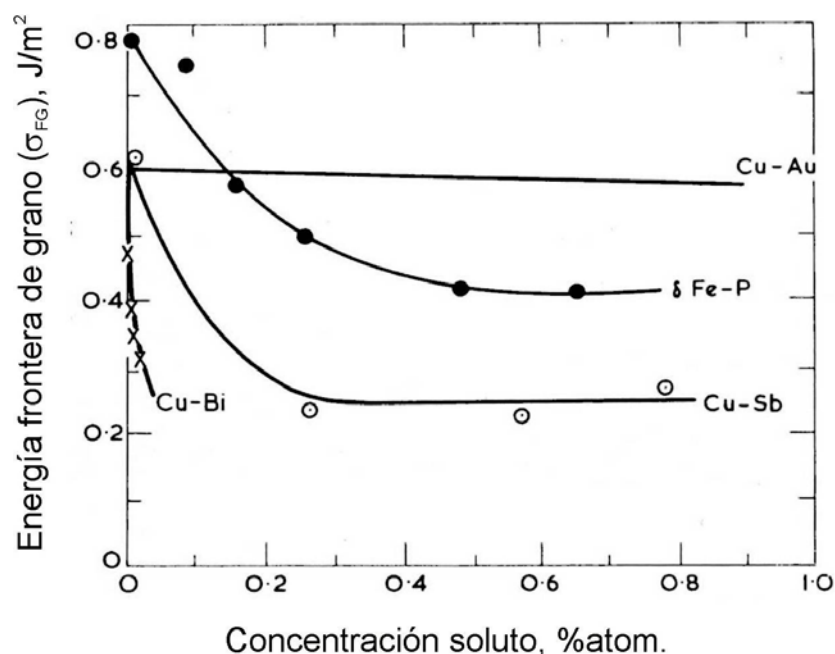


Figura 3.9.- Influencia de la concentración de soluto en la energía de la frontera de grano en varias aleaciones metálicas [304, 305].

Además de la influencia de la estructura de la frontera de grano, también hay otros factores muy importantes relacionados con la segregación. En la **Figura 3.10** se observa una tendencia que se suele cumplir en muchas aleaciones y que marca una posible regla para identificar si va a existir segregación. Según esta regla general, la capacidad de un elemento químico en solución sólida para segregarse a una frontera de grano es inversamente proporcional a su solubilidad en la matriz (en este caso, austenita). En cierta medida, esto parece lógico, ya que los factores que determinan que un elemento tenga baja solubilidad en la matriz, deberían establecer su fuerte tendencia a segregarse a las fronteras de grano (fuera de la matriz en la que no es muy soluble).

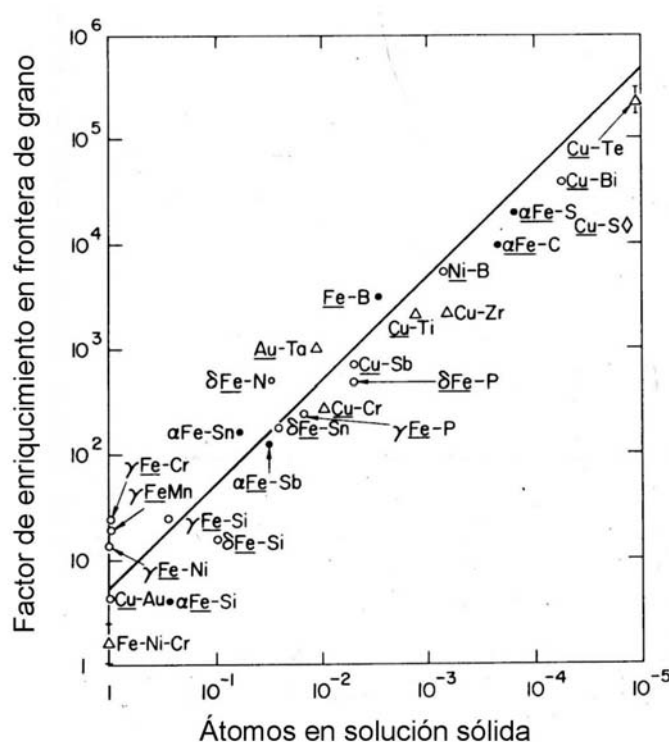


Figura 3.10. Tendencia de los elementos químicos en solución sólida para segregarse en las fronteras de grano en relación con su solubilidad en la matriz [306].

Cuando interviene más de un elemento aleante en el proceso de segregación, el problema se puede complicar. Además de la interacción soluto-soluto en la matriz o soluto-frontera, se pueden dar interacciones soluto-soluto en la frontera, en la que los átomos se disputan los lugares de segregación en las fronteras. En este sentido, si un elemento tiene una energía de segregación mayor que otro, puede interaccionar con este segundo y reemplazarlo en la frontera de grano. Existen algunos modelos que calculan la segregación de un elemento en solución sólida en sistemas simples (sin interacción con otros aleantes) o en sistemas

multicomponentes (en los que sí hay interacción) [304, 307, 308]. En un trabajo reciente, *Maier et al* resumen algunos de estos modelos [301].

En relación con los aceros, existen muchos datos sobre energías de segregación en la red *BCC* de la ferrita [308-311]. Sin embargo, existen muy pocos relacionados con la segregación en la red *FCC* de la austenita [312, 313] (fase estudiada en este trabajo).

3.2.2. FACTORES CONSIDERADOS EN EL MODELO DE CRECIMIENTO DE GRANO AUSTENÍTICO

A continuación se discute la influencia que van a tener algunos factores sobre la movilidad de las fronteras de grano austenítico en el modelo que se presenta. Asimismo se resumen las características fundamentales del modelo que se presenta en este trabajo para describir el crecimiento de grano austenítico, cuyo tratamiento teórico se desarrolla a continuación de este apartado.

Dimensiones de la muestra

Algunos trabajos han puesto de relieve que cuando el tamaño de grano es del orden del grosor de la muestra, se observa un pinzamiento muy acusado de las fronteras de grano en los puntos de la superficie de la muestra por donde las fronteras de grano emergen [125, 151]. Las dimensiones de las muestras utilizadas en este trabajo son mucho mayores que el tamaño de los granos austeníticos que se van a estudiar; por lo tanto, su influencia se considerará nula.

Distribución de orientaciones y energías de frontera de grano

Como ya se ha comentado (*apartado 3.2.1.*) en el interior de la muestra existirá una distribución de orientaciones de fronteras de grano respecto a cualquier plano aleatorio de la muestra elegido al azar. Sin embargo, se considera que la probabilidad de que dos granos austeníticos adyacentes de la muestra compartan una frontera de ángulo alto en Ac_3 va a ser muy elevada. Asimismo se desprecia la existencia de fronteras especiales [111] entre las fronteras de ángulo alto [314]. Por lo tanto, en este estudio se asumirá que la energía superficial de la frontera de grano va a ser aproximadamente constante porque se supone

que existe una probabilidad insignificante de que granos adyacentes de una muestra (cuyos granos estén distribuidos al azar) tengan tan parecida orientación entre sí, como para que dicha energía sea apreciablemente menor que el valor máximo. Sin embargo, sí se tendrá en cuenta una ligera disminución con la temperatura porque es probable que durante el calentamiento los granos tenderán a rotar entre sí para obtener fronteras de menor energía [302]. En este trabajo se utilizará la expresión propuesta por *Zurob et al* [315]. Los valores obtenidos a partir de esta expresión están en consonancia con los valores generalmente utilizados en otros trabajos sobre crecimiento de grano [117, 118, 120]. En la **Tabla 3.4** se detalla el valor de las energías de frontera de grano para distintos metales.

Tabla 3.4. Valor aproximado de las energías de frontera de grano en distintos metales puros [316].

<i>Metal</i>	$\sigma_{FG}, \text{ mJ/m}^2$	<i>Temperatura, K</i>
Sn	164	496
Al	324	723
Ag	375	1223
Au	378	1273
Cu	625	1198
Fe- γ	756	1623
Fe- δ	468	1723
Pt	660	1573
W	1080	2273

Soluto en solución sólida

Como se ha comprobado en varios trabajos desde mediados de siglo XX [125, 147, 148, 150], algunos elementos aleantes en solución sólida susceptibles de segregación en las fronteras de grano, van a disminuir la movilidad de las fronteras de grano. En este modelo la influencia de los elementos aleantes en solución sólida sobre la movilidad de la frontera de grano se tendrá en cuenta de forma aproximada a partir de la teoría de *Cahn* [148].

Partículas de segunda fase

Los aceros *HSLA* como el estudiado, presentan elementos microaleantes susceptibles de formar carburos y/o nitruros precipitados en la matriz que pueden pinzar las fronteras de grano disminuyendo, e incluso anulando, la movilidad de las fronteras. En este modelo la influencia de estas partículas de segunda fase se considerará a partir de la teoría originalmente introducida por *Zener* [156] y modificada por otros autores [157, 160, 172, 317].

Topología

En los modelos y trabajos que estudian la influencia del tamaño de grano austenítico (*TGA*) sobre las propiedades mecánicas de los metales [76, 318], se suele utilizar el tamaño de grano promedio como parámetro descriptivo de la muestra. Por esta razón, este trabajo se basará en el estudio del crecimiento de un grano austenítico promedio. Este enfoque, que es el que suelen dar la mayoría de los trabajos sobre crecimiento de grano [124, 125, 131, 161, 165, 183, 184, 191], impide considerar los efectos relacionados con la topología y su posible influencia sobre la movilidad y crecimiento del grano austenítico, como por ejemplo, el efecto de puntos triples (unión de 3 granos en un espacio bidimensional). Sin embargo, este efecto sólo parece tener alguna influencia cuando se consideran metales puros [201]; otros efectos como las partículas de segunda fase o soluto en solución sólida son más eficientes retardando o alterando cualquier forma el crecimiento de grano austenítico.

En resumen, se va a estudiar el crecimiento de grano austenítico como una transformación en la que el sistema tiende a aumentar su tamaño de grano promedio, disminuyendo su energía superficial de frontera de grano promedio por unidad de volumen). El crecimiento va a ser retardado por la presencia de soluto en solución sólida segregado en frontera de grano o por partículas de segunda fase precipitadas en la matriz. El modelo permitirá determinar el tamaño de grano austenítico (*TGA*) promedio en función de la velocidad de calentamiento, la temperatura alcanzada en el ciclo térmico y la composición química del acero.

3.2.3. DESCRIPCIÓN MATEMÁTICA DEL CRECIMIENTO DE GRANO AUSTENÍTICO

La ecuación general que describe la velocidad de crecimiento del grano promedio de la muestra se suele escribir de forma general como (ver, por ejemplo, [319]):

$$V = M_I G_T \quad (3.106)$$

donde:

- $V \equiv$ Velocidad de crecimiento del grano austenítico promedio,
- $M_I \equiv$ Movilidad intrínseca de las fronteras de grano, y
- $G_T \equiv$ Fuerza motriz total para el crecimiento de grano.

De una forma general, la fuerza motriz total se podría expresar como:

$$G_T = G_{CG} - G_{ZP} - G_{AS} - G_{TP} - G_{AM} \quad (3.107)$$

En esta expresión, el signo negativo significa que esas fuerzas se oponen al crecimiento de grano y su significado es:

- $G_{CG} \equiv$ Fuerza motriz para el crecimiento de grano que permite al sistema evolucionar hacia su mínimo de energía,
- $G_{ZP} \equiv$ Fuerza motriz de pinzamiento, contraria al movimiento de la frontera, asociada a las partículas de segunda clase,
- $G_{AS} \equiv$ Fuerza motriz asociada con el retraso producido por elementos aleantes en solución sólida segregados en los límites de grano (conocido como arrastre de soluto),
- $G_{TP} \equiv$ Fuerza motriz asociada con la restricción al crecimiento relacionado con aspectos topológicos de la distribución de grano,
- $G_{AM} \equiv$ Fuerza motriz asociada con el anclaje de las fronteras de grano por donde emergen en la superficie de la muestra debido a la baja relación del tamaño de la muestra frente al TGA.

En nuestro sistema, de acuerdo con lo expuesto en el *apartado 3.2.2.*, se considera que las tres primeras fuerzas, G_{CG}, G_{ZP}, G_{AS} , son las que van a actuar de una manera predominante sobre el crecimiento de grano en el intervalo de temperaturas de estudio. De esta forma, la expresión general para la fuerza motriz total de nuestro sistema se puede expresar como:

$$G_T = G_{CG} - G_{ZP} - G_{AS} \quad (3.108)$$

En los siguientes apartados se describirá la forma teórica que adopta, en el modelo, cada una de estas tres fuerzas motrices, así como la movilidad, M (*ecuación 3.106*).

3.2.3.1. Fuerza motriz para el crecimiento de grano, G_{CG}

De las tres fuerzas que interaccionan en la *ecuación 3.108*, la que proporciona el empuje necesario para que se produzca el movimiento de las fronteras, es la que se denominará fuerza motriz para el crecimiento de grano, G_{CG} . Según la mayoría de las investigaciones sobre el crecimiento de grano, ésta se puede considerar proporcional a la energía superficial de frontera de grano por unidad de volumen, o lo que es equivalente, inversamente proporcional a una de las dimensiones que caracteriza el tamaño de un grano promedio de la muestra estudiada, y que se denominará como D^γ . El sistema tenderá a alcanzar su mínimo de energía aumentando el valor de D^γ :

$$G_{CG} = \sigma_{FG}^{Fe\gamma} S_V = \sigma_{FG}^{Fe\gamma} \frac{A}{D^\gamma} \quad (3.109)$$

donde:

- $\sigma_{FG}^{Fe\gamma} \equiv$ Energía por unidad de superficie de frontera de grano austenítico,
- $S_V \equiv$ Superficie por unidad de volumen de un grano (un octaedro truncado en este caso),
- $A \equiv$ Constante de forma asociada al modelo de la geometría del grano estudiado (en este trabajo, un octaedro truncado), y

- $D^\gamma \equiv$ Distancia promedio entre las caras cuadradas de un octaedro truncado (D_C en **Figura 2.21**, apartado 2.1.5.2.).

Para calcular la constante A hay que tener en cuenta que los granos no están aislados y que cada cara del octaedro va a estar compartida por dos granos adyacentes. Así, considerando que (**Tabla 2.4**):

$$S_V = \frac{(6 + \sqrt{432})(a^\gamma)^2}{(\sqrt{128})(a^\gamma)^3} = \frac{2.3674}{a^\gamma} \quad (3.110)$$

Como la distancia entre caras cuadradas de un octaedro truncado es (**Tabla 2.4**), $D^\gamma = \sqrt{8}a^\gamma$, despejando el valor de a^γ en esta relación, sustituyendo en 3.110 y teniendo en cuenta que cada superficie de grano la comparten dos granos austeníticos, se obtiene:

$$S_V = \frac{3.348}{D^\gamma} \quad (3.111)$$

de donde se deduce que $A \approx 3.348$.

3.2.3.2. Inhibición del crecimiento de grano por partículas de segunda fase, G_{ZP}

Es bien conocida la influencia que nitruros, carburos o carbonitruros de elementos microaleantes como el titanio [124, 155, 162, 165, 193], niobio [124, 157, 161, 165, 317], vanadio [124, 165] o la combinación de cualquiera de ellos [131, 183, 184, 191] tienen sobre la movilidad de la frontera de grano.

De acuerdo con lo expuesto por *Zener*, en el trabajo publicado por *Smith* [156] se establece que, cuando durante su movimiento, una frontera de grano coincide con un precipitado, disminuye su movilidad, la cual, incluso, puede llegar a hacerse nula. Según estas investigaciones, la presión de pinzamiento promedio sobre una frontera de ángulo alto (caracterizada por una energía por unidad de superficie, σ_{FG} , ejercida por una distribución de partículas de segunda fase, incoherentes con la matriz austenítica, distribuidas al azar, con un radio promedio r_p y fracción de volumen F_V , se escribe como:

$$G_{ZP} = \frac{3\sigma_{FG}}{2} \frac{F_V}{r_p} \quad (3.112)$$

Esta ecuación se puede deducir fácilmente suponiendo un sistema muy simple. Se considera para ello una partícula que coincide con una frontera de grano plana. Parte de la superficie de frontera de grano es sustituida por una superficie partícula/grano provocando un cambio de energía en el sistema igual al producto de la energía por unidad de frontera de grano, σ_{FG} , y la superficie de frontera de grano reemplazada. Para una partícula esférica, este cambio de energía sería $\Delta E = \sigma_{FG} \pi r_p^2 \sin^2 \varpi$ (**Figura 3.11**). Como se puede observar, este cambio de energía depende de la localización de la partícula respecto a la frontera, y es máxima cuando $\varpi = 90^\circ$. La fuerza que ejerce la partícula sobre la frontera es igual a la que es necesaria para mover esa partícula desde esta posición hasta una posición donde no haya interacción frontera/partícula. Esa fuerza es igual al trabajo (ΔE) que hay que realizar a lo largo de una distancia r_p :

$$G_{ZP}(\varpi = 90^\circ) = \frac{\Delta E}{r_p} = \sigma_{FG} \pi r_p \quad (3.113)$$

La fuerza ejercida por un grupo de partículas esféricas de tamaño uniforme r_p es

$$G_{ZP} = \sigma_{FG} \pi r_p N_A \quad (3.114)$$

Donde:

- $N_A \equiv$ Número de partículas por unidad de superficie de frontera de grano,

$$N_A = N_V 2r_p = \frac{3F_V}{4\pi r_p^3} 2r_p = \frac{3F_V}{2\pi r_p^2} \quad (3.115)$$

Donde:

- $N_V \equiv$ número de partículas por unidad de volumen de la muestra.

Si se sustituye la ecuación 3.115 en 3.114, se llegará a la expresión:

$$G_{ZP} = \sigma_{FG} \pi r_p \frac{3F_V}{2\pi r_p^2} = \frac{3\sigma_{FG} F_V}{2r_p} \quad (3.116)$$

A pesar de la gran cantidad de simplificaciones involucradas en la *ecuación 3.116*, su validez para describir el efecto que tiene una distribución de partículas de segunda fase sobre la movilidad de las fronteras de grano austenítico en aceros (y otras aleaciones) está respaldada por gran cantidad de trabajos experimentales [124, 131, 155, 161, 162, 165, 183, 184, 191, 193, 317].

En la literatura se pueden encontrar gran cantidad de trabajos tanto experimentales como teóricos en los que se intenta calcular la forma teórica de esta expresión en distintas situaciones que diverjan de la estudiada por *Zener* y que tengan en cuenta otras posibilidades (forma de la partícula, distribuciones por tamaños y tipos, coherencia con la matriz, etc...). Si se reunieran las conclusiones de todos estos trabajos, la expresión general para la fuerza de pinzamiento, se podría expresar como,

$$G_{ZP} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^k \beta_i \frac{(F_V)_{ij}^m}{(r_p)_{ij}} \quad (3.117)$$

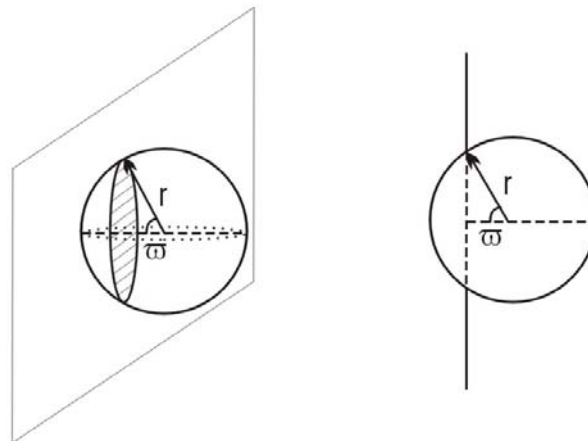


Figura 3.11.- Frontera de grano plana pinzada por una partícula esférica.

En la *ecuación 3.117*, el subíndice '*i*' se refiere a cada tipo de partícula de segunda fase que haya presente en la matriz y el subíndice '*j*' se refiere a cada una de las clases en las que se divide la distribución de precipitados por tamaño por cada tipo de partícula '*i*'. $(r_p)_{ij}$ y $(F_V)_{ij}$ son, el radio promedio y la fracción de volumen del tipo de precipitado de '*i*' que hay

en la clase ' j '. El parámetro β está relacionado con la energía de la frontera de grano, la forma geométrica de las partículas y otros factores como la coherencia de la partícula con la matriz, orientación de las partículas respecto a la frontera de grano (sólo para partículas no esféricas [172, 173, 175]) o el ángulo entre frontera y superficie de la partícula. El exponente m está relacionado con la distribución de las partículas en la matriz, ya sea de una manera homogénea o heterogénea [172, 178, 185] ($m = 1$ para distribución homogénea y $m < 1$ si las partículas se sitúan preferentemente en fronteras de grano). En este modelo se supone que cada distribución de partículas va a estar caracterizada por un tamaño promedio.

Si se estudia la composición del acero *BS1* (**Tabla 2.5**) objeto de este trabajo y el ciclo térmico al que fue sometido, de acuerdo con los trabajos [157, 124, 165, 161, 191, 317, 320-325] se puede deducir que en la matriz austenítica podría haber carbonitruros de niobio, $Nb(C,N)$, y nitruros de aluminio, AlN , precipitados. Estos dos tipos de partículas presentan una solubilidad mutua muy baja; los carbonitruros tienen una estructura cúbica centrada en las caras, mientras que los nitruros de aluminio tienen una estructura hexagonal, lo que podría explicar esta inmiscibilidad [270]. Se espera, por lo tanto, que ambos tipos de partículas aparezcan disociados en la matriz. Sin embargo, en este mismo sentido, en un trabajo reciente se ha referenciado la formación de precipitados complejos del tipo $AlN-Nb(C,N)$ [321]. Con objeto de comprobar estos resultados, en el acero estudiado en este trabajo de tesis se han analizado las partículas de segunda fase mediante microscopía electrónica de transmisión (*MET*) con réplicas de carbono. En este caso no se observaron nitruros de aluminio precipitados en la matriz austenítica y sólo en algunas ocasiones se observó el aluminio ligado en pequeñas cantidades a los carbonitruros de niobio. A la vista de los picos de los espectros obtenidos de estos precipitados, la cantidad de aluminio que forma parte de los carbonitruros debe ser muy baja y se considerará despreciable desde el punto de vista de nuestro modelo. Por ello, sólo se tendrá en cuenta la existencia de carbonitruros de niobio. En el **Capítulo 4** se darán más detalles sobre este estudio. Si se tiene en cuenta lo expresado en los dos últimos párrafos, la ecuación para describir la presión de pinzamiento ejercida por las partículas de segunda fase (*ecuación 3.117*) se puede simplificar:

$$G_{zp} = \beta \frac{F_v^m}{r_p} \quad (3.118)$$

De acuerdo con esta expresión, cuanto mayor sea la fracción de volumen de precipitados, mayor será la presión de pinzamiento; mientras que cuanto más homogénea sea su

distribución ($m \rightarrow 1$) menor será ésta. Por otro lado, cuanto menor sea el radio de los precipitados, mayor será su eficacia inhibidora sobre el crecimiento de grano.

En los siguientes apartados, se abordará cómo varían estos parámetros con la temperatura y con la velocidad de calentamiento y, en consecuencia, cómo varía la presión de pinzamiento, G_{zp} , en función de estas variables.

3.2.3.2.1. Fracción de volumen de las partículas de segunda fase, F_v

Calcular la fracción de volumen de partículas de segunda fase que puedan estar precipitadas en la matriz austenítica (en este caso carbonitruros de niobio) constituye un problema complejo que precisa de ciertas aproximaciones.

En primer lugar, es necesario conocer la solubilidad que tienen los carbonitruros de niobio en la austenita a las distintas temperaturas. En este trabajo, se van a realizar las siguientes aproximaciones: 1) todo el niobio va a encontrarse, inicialmente, precipitado en forma de carbonitruros de niobio y 2) la cantidad de niobio en solución sólida a medida que aumente la temperatura durante el calentamiento va a estar determinada por el producto de solubilidad del compuesto, k_s , a cada temperatura.

Es bien conocido que los carburos y nitruros de elementos microaleantes como el titanio, niobio o vanadio presentan una alta solubilidad mutua [270] y, por lo tanto, tienen tendencia a formar carbonitruros complejos que involucran la presencia de más de un microaleante o elemento intersticial (C o N) en el precipitado formado [314, 326]. Esto es debido a que tienen la misma estructura cristalina (cúbica centrada en las caras, FCC) y muy parecidos parámetros de red (**Tabla 3.5**). Por lo tanto, en el caso que nos ocupa, se espera que los carburos de niobio no se presenten precipitados de forma separada con respecto a los nitruros de niobio. Por ello se va a considerar que todo el niobio presente en el acero estudiado se encuentra formando carbonitruros de niobio, $Nb(C,N)$.

Para calcular la solubilidad de los $Nb(C,N)$ en austenita en función de la temperatura, se va a utilizar el modelo introducido por *Gladman* [271]. Este modelo predice el producto de solubilidad del carbonitruto (k_{NbCN}) a partir del producto de solubilidad de los carburos (k_{NbC}) y nitruros (k_{NbN}) simples. Como la estabilidad de cada uno de estos dos precipitados por separado con la temperatura es diferente, cabría esperar que el ritmo con que el carburo

se disuelve no es el mismo que el ritmo con el que se disuelve el nitruro en el interior del carbonitruro. Por lo tanto, se espera que en la fórmula $NbC_XN_{(1-X)}$, el subíndice X que representa la fracción de carbonitruro que es carburo, varíe con la temperatura, es decir, que la proporción de carburo o nitruro que forma parte del carbonitruro varíe con la temperatura [270].

Tabla 3.5. Parámetros de red (en nm) de los carburos y nitruros de titanio, niobio y vanadio [270, 271].

Microaleante	Nitruro	Carburo
Titanio	0,4230/0,4236	0,4312/0,4315
Niobio	0,4382/0,4392	0,4455/0,4468
Vanadio	0,4106/0,4130	0,4149/0,4158

Producto de solubilidad. Sistema ternario Fe-M-I

De forma general, si se considera la reacción de un microaleante M con un intersticial I , para formar un compuesto intersticial MI :



donde:

- $[]$ \equiv Representa la concentración en % en masa del elemento en solución sólida en la austenita.

La constante de equilibrio de la reacción se escribiría:

$$k_{MI} = \frac{a_{[M]}a_{[I]}}{a_{(MI)}} \quad (3.120)$$

donde:

- $a_{[M]}$ \equiv Actividad del microaleante en solución sólida en la austenita,

- $a_{[I]} \equiv$ Actividad del intersticial en solución sólida en la austenita, y
- $a_{(MI)} \equiv$ Actividad del compuesto.

La forma en la que se ha escrito la fórmula de la constante de equilibrio, pese a ser inversa de la utilizada generalmente por los químicos, es la forma utilizada normalmente por los metalurgistas; donde la constante de equilibrio k_{MI} se denomina como el producto de solubilidad del compuesto MI .

En sistemas diluidos, las actividades se pueden representar en función de las concentraciones como [270, 322]:

$$a_{[M]} = \gamma_{[M]}[M] \quad (3.121)$$

$$a_{[I]} = \gamma_{[I]}[I] \quad (3.122)$$

Para bajas concentraciones se puede asumir que los coeficientes de proporcionalidad entre el elemento en solución sólida y su actividad es $\gamma_{[M]} = \gamma_{[I]} = 1$. Como la actividad de un compuesto puro es también la unidad, después de sustituir las ecuaciones 3.121 y 3.122 en, la 3.120, queda:

$$k_{MI} = [M][I] \quad (3.123)$$

Desde un punto de vista estricto, las concentraciones $[M]$ y $[I]$ deberían expresarse en fracciones molares. Sin embargo, para concentraciones pequeñas, el uso de porcentajes en masa apenas altera el valor del producto de solubilidad.

Producto de solubilidad. Sistema cuaternario Fe-Nb-C-N

En nuestro sistema, el producto de solubilidad de carburos y nitruros se escribiría de forma separada como (ecuación 3.120) [327]:

$$k_{NbC} = \frac{a_{[Nb]}a_{[C]}}{a_{(NbC)}} \quad (3.124)$$

$$k_{NbN} = \frac{a_{[Nb]}a_{[N]}}{a_{(NbN)}} \quad (3.125)$$

La diferencia ahora es que la actividad del carburo o nitruro en el carbonitruro no es la unidad. Si se supone que la solubilidad del carburo o nitruro en el carbonitruro es la ideal, las actividades de los carburos y nitruros se pueden representar como su fracción en el interior del carbonitruro, es decir, X y $(1 - X)$ respectivamente; así:

$$k_{NbC} = \frac{[Nb][C]}{X} \quad (3.126)$$

$$k_{NbN} = \frac{[Nb][N]}{(1 - X)} \quad (3.127)$$

Si se combinan las ecuaciones 3.126 y 3.127, se puede obtener una expresión para el producto de solubilidad del carbonitruro ($NbC_X N_{(1-X)}$):

$$k(NbC_X N_{(1-X)}) = [Nb][C]^X [N]^{(1-X)} = k_{NbC}^X k_{NbN}^{(1-X)} X^X (1 - X)^{(1-X)} \quad (3.128)$$

$$\log k_{NbCN} = \log \{ [Nb][C]^X [N]^{(1-X)} \} = X \log k_{NbC} + (1 - X) \log k_{NbN} + X \log X + (1 - X) \log(1 - X) \quad (3.129)$$

El producto de solubilidad, junto con las ecuaciones de balance de masas y las relaciones estequiométricas de carburos y nitruros de niobio, permiten calcular las siguientes concentraciones en función de la temperatura:

- $[Nb]$ \equiv Concentración de niobio en % en masa solución sólida en la austenita
- $[N]$ \equiv Concentración de nitrógeno en % en masa solución sólida en la austenita
- $[C]$ \equiv Concentración de carbono en % en masa solución sólida en la austenita
- Nb_{NbCN} \equiv Concentración de niobio en % en masa que forma parte del carbonitruro
- C_{NbCN} \equiv Concentración de carbono en % en masa que forma parte del carbonitruro
- N_{NbCN} \equiv Concentración de nitrógeno en % en masa que forma parte del carbonitruro

Las ecuaciones que describen los balances de masas a cualquier temperatura, en las que el subíndice T indica concentración total del acero, se expresan como:

$$Nb_T = [Nb] + Nb_{NbCN} \quad (3.130)$$

$$C_T = [C] + C_{NbCN} \quad (3.131)$$

$$N_T = [N] + N_{NbCN} \quad (3.132)$$

$$Nb_{NbC} = XNb_{NbCN} \quad (3.133)$$

$$Nb_{NbN} = (1 - X)Nb_{NbCN} \quad (3.134)$$

Finalmente, las relaciones estequiométricas entre elementos dentro del carburo y del nitruro, son:

$$C_{NbC} = \frac{A_C}{A_{Nb}} Nb_{NbC} \quad (3.135)$$

$$N_{NbC} = \frac{A_N}{A_{Nb}} Nb_{NbN} \quad (3.136)$$

donde:

- $A_N \equiv$ Masa atómica del nitrógeno
- $A_C \equiv$ Masa atómica del carbono
- $A_{Nb} \equiv$ Masa atómica del niobio

Introduciendo las ecuaciones 3.133 y 3.134 en las expresiones 3.135 y 3.136 y éstas, a su vez, en las ecuaciones 3.131 y 3.132 se obtienen las siguientes expresiones para $[C]$ y $[N]$:

$$[C] = C_T - \frac{A_C}{A_{Nb}} XNb_{NbCN} \quad (3.137)$$

$$[N] = N_T - \frac{A_N}{A_{Nb}}(1 - X)Nb_{NbCN} \quad (3.138)$$

Introduciendo en estas ecuaciones, el valor de Nb_{NbCN} despejado de la ecuación 3.130 se obtendrá:

$$[C] = C_T - \frac{A_C}{A_{Nb}}X\{Nb_T - [Nb]\} \quad (3.139)$$

$$[N] = N_T - \frac{A_N}{A_{Nb}}(1 - X)\{Nb_T - [Nb]\} \quad (3.140)$$

Sustituyendo estas ecuaciones en las expresiones 3.126 y 3.127, se obtienen:

$$Xk_{NbC} = [Nb] \left\langle C_T - \frac{A_C}{A_{Nb}}X\{Nb_T - [Nb]\} \right\rangle \quad (3.141)$$

$$(1 - X)k_{NbN} = [Nb] \left\langle N_T - \frac{A_N}{A_{Nb}}(1 - X)\{Nb_T - [Nb]\} \right\rangle \quad (3.142)$$

Si se opera en estas dos últimas expresiones, se elimina X agrupando términos, se divide la primera entre la segunda ecuación y, a continuación, se agrupan términos por potencias de $[Nb]$, se obtiene una ecuación de cuarto grado en $[Nb]$ de la forma:

$$\begin{aligned} & -A_C A_N [Nb]^4 + (2Nb_T A_C A_N - C_T A_N A_{Nb} - N_T A_C A_{Nb})[Nb]^3 + \\ & + (A_C A_{Nb} k_{NbN} + N_T Nb_T A_C A_{Nb} - Nb_T^2 A_C A_N + A_{Nb} A_N k_{NbC} + C_T Nb_T A_N A_{Nb})[Nb]^2 + \\ & (N_T k_{NbC} A_{Nb}^2 - Nb_T k_{NbN} A_{Nb} A_C - Nb_T k_{NbC} A_{Nb} A_N + C_T k_{NbN} A_{Nb}^2)[Nb] - (k_{NbC} k_{NbN} A_{Nb}^2) = 0 \end{aligned} \quad (3.143)$$

Esta ecuación se puede resolver numéricamente utilizando el método de *Newton*, también conocido como de las tangentes [328].

Desde un punto de vista termodinámico, los carbonitruros presentan una estabilidad mayor que la de los carburos o nitruros por separado. Esto se refleja en que la fracción de volumen

de partículas de carbonitruros presentes en la microestructura es mayor que la equivalente de carburos y nitruros para una temperatura dada.

A partir de la *ecuación 3.133*, se puede calcular el valor de la fracción de carbonitruro que es carburo (X). A partir de las *ecuaciones 3.126, 3.131, 3.133 y 3.135* se puede llegar a la expresión:

$$C_T = \frac{Xk_{NbC}}{[Nb]} + \frac{A_C}{A_{Nb}} XNb_{NbCN} \quad (3.144)$$

de donde se puede despejar el valor de X de la forma:

$$X = \frac{C_T}{\frac{k_{NbC}}{[Nb]} + \frac{A_C}{A_{Nb}} Nb_{NbCN}} \quad (3.145)$$

A partir de las *ecuaciones 3.143 y 3.145 y 3.130-3.140* se pueden calcular el resto de parámetros de una manera directa.

Cálculo de la fracción de volumen de precipitados, F_v

Una vez conocida la cantidad de niobio en solución sólida a cada temperatura, se puede calcular la fracción de volumen de carbonitruros a cada temperatura, F_v . Se considera que el sistema está compuesto por una matriz austenítica en cuyo interior se encuentran los carbonitruros de niobio. El volumen total de la muestra es igual a la suma de los volúmenes ocupados por la austenita V^γ y por los carbonitruros de niobio, V_{NbCN} .

$$V_T = V^\gamma + V_{NbCN} \quad (3.146)$$

Si se conocen las densidades de cada uno, es fácil calcular el volumen que ocupa su masa:

$$V^\gamma = \frac{m_{Fe}^\gamma}{\rho_{Fe}^\gamma} \quad (3.147)$$

$$V_{NbCN} = \frac{m_{NbCN}}{\rho_{NbCN}} \quad (3.148)$$

La fracción de volumen de carbonitruros vendrá dada por la expresión:

$$F_V = \frac{V_{NbCN}}{V_T} = \frac{\frac{m_{NbCN}}{\rho_{NbCN}}}{\frac{m_{Fe}^\gamma}{\rho_{Fe}^\gamma} + \frac{m_{NbCN}}{\rho_{NbCN}}} = \left[\frac{\rho_{NbCN}}{\rho_{Fe}^\gamma} \frac{m_{Fe}^\gamma}{m_{NbCN}} + 1 \right]^{-1} \quad (3.149)$$

Por último, se necesita conocer el valor de las masas para resolver la *ecuación 3.149*. La masa total del precipitado se puede escribir como la suma de las masas con que contribuyen cada uno de los elementos al carbonitruro:

$$m_{NbCN} = m_{NbCN}^{Nb} + m_{NbCN}^C + m_{NbCN}^N \quad (3.150)$$

Todo el carbono que contiene el carbonitruro proviene del carburo que lo forma. El carbono que contiene el carburo se relaciona con el niobio a través de la *ecuación 3.135*; por otro lado, la fracción de carbonitruro que es carburo viene dado por la *ecuación 3.133*. Si se sustituye la *ecuación 3.133* en *3.135*, se obtiene una expresión que relaciona las concentraciones de carbono y niobio dentro del carbonitruro. Un razonamiento parecido se podría hacer para obtener una relación entre el nitrógeno y el niobio presentes dentro del carbonitruro a partir de las *ecuaciones 3.134* y *3.136*. Por lo tanto, las masas de carbono y nitrógeno de la *ecuación 3.150* se pueden relacionar con la del niobio a través de las *ecuaciones*:

$$m_{NbCN}^C = \frac{A_C}{A_{Nb}} X m_{NbCN}^{Nb} \quad (3.151)$$

$$m_{NbCN}^N = \frac{A_N}{A_{Nb}} (1 - X) m_{NbCN}^{Nb} \quad (3.152)$$

Introduciendo las *ecuaciones 3.151* y *3.152* en *3.150*, se llega a la expresión:

$$m_{NbCN} = m_{NbCN}^{Nb} + \frac{A_C}{A_{Nb}} X m_{NbCN}^{Nb} + \frac{A_N}{A_{Nb}} (1 - X) m_{NbCN}^{Nb} = \left[1 + \frac{A_C}{A_{Nb}} X + \frac{A_N}{A_{Nb}} (1 - X) \right] m_{NbCN}^{Nb} \quad (3.153)$$

Por último, si se sustituye $m_{NbCN}^{Nb} = Nb_{NbCN}/100$, las masas del carbonitruro de niobio y de la austenita serán:

$$m_{NbCN} = \left[1 + \frac{A_C}{A_{Nb}} X + \frac{A_N}{A_{Nb}} (1 - X) \right] \frac{Nb_{NbCN}}{100} \quad (3.154)$$

$$m_{Fe}^{\gamma} = 1 - m_{NbCN} \quad (3.155)$$

El valor de Nb_{NbCN} y X en estas expresiones se puede calcular a partir de 3.130, 3.143 y 3.145.

Sustituyendo estas dos últimas ecuaciones en la expresión 3.149, se obtiene la siguiente ecuación para la fracción de volumen de carbonitruros de niobio:

$$F_V = \frac{V_{NbCN}}{V_T} = \left[1 + \frac{\rho_{NbCN}}{\rho_{Fe}^{\gamma}} \left(\frac{1}{m_{NbCN}} - 1 \right) \right]^{-1} = \left\{ 1 + \frac{\rho_{NbCN}}{\rho_{Fe}^{\gamma}} \left[\frac{100 A_{Nb}}{Nb_{NbCN} (A_{Nb} + X A_C + (1 - X) A_N)} - 1 \right] \right\}^{-1} \quad (3.156)$$

3.2.3.2.2. Tamaño de las partículas de segunda fase, r_P

Cualquier sistema de partículas dispersas que posean una cierta solubilidad en el medio en el que se encuentran, será inestable termodinámicamente; razón por la que tenderá a disminuir su superficie de intercara partícula/matriz por unidad de área. La fuerza que empuja esta reacción es la disminución en la superficie del precipitado (lo que lleva a una disminución de la energía del sistema). Durante este proceso, los átomos de soluto son transferidos desde las partículas más pequeñas hasta las más grandes, lo que da como resultado la disolución de las más pequeñas y el crecimiento de las más grandes (el tamaño promedio aumenta). Si se considera una de estas partículas, la primera pregunta que se debería hacer es la siguiente: ¿cómo sabe esta partícula que hay otra partícula más grande en alguna parte de la matriz?, razón por la que debería empezar a difundir átomos hacia esta partícula; o si, por el contrario, en alguna parte hay una partícula más pequeña, en cuyo caso debería comenzar a absorber átomos. La respuesta se encuentra en la ecuación de *Gibbs-Thomson*, que relaciona la solubilidad de una partícula dentro de una matriz, con su tamaño:

$$C_r = C_\infty \exp\left(\frac{2\sigma_p V_M^P}{RT} \frac{1}{r_p}\right) \approx C_\infty \left(1 + \frac{2\sigma_p V_M^P}{RT} \frac{1}{r_p}\right) \quad (3.157)$$

donde:

- $C_r \equiv$ Concentración de soluto en equilibrio con la partícula de radio r ,
- $C_\infty \equiv$ Concentración de soluto en equilibrio termodinámico con una partícula de tamaño infinito,
- $\sigma_p \equiv$ Energía interfacial precipitado/matriz,
- $V_M^P \equiv$ Volumen molar del precipitado,
- $R \equiv$ Constante de los gases ideales,
- $T \equiv$ Temperatura absoluta.

Hay que decir que en la formulación de esta *ecuación 3.157* se han hecho una serie de suposiciones que, si bien no menoscaba su validez conceptual, sí simplifica su expresión matemática. Las citadas hipótesis de partida son: 1) los precipitados son esféricos; 2) la energía asociada a la intercara es independiente de la relación de orientación entre la matriz y la partícula y 3) la energía asociada a la intercara es constante.

De la ecuación de *Gibbs-Thomson* se deduce que a una partícula pequeña le corresponde cerca de su superficie un elevado nivel de soluto en la matriz, mientras que a una grande le corresponde un nivel menor. En ausencia de partículas infinitamente grandes, el nivel de soluto en la matriz será uno intermedio (entre los niveles de equilibrio para las partículas pequeñas y grandes). Debido al gradiente de concentraciones, tendrá lugar una difusión de soluto desde las regiones de mayor concentración (cercanas a las partículas pequeñas) hacia las de menor concentración (próximas a las grandes).

El camino seguido durante la difusión, así como las concentraciones relativas cerca y lejos de una partícula más pequeña y otra más grande que el tamaño de una partícula promedio, se muestra en la **Figura 3.12**. Este proceso es conocido como engrosamiento o coalescencia de los precipitados o partículas de segunda fase. *Ostwald* [329] fue el primero en dar una descripción cualitativa de este proceso y, por esta razón, el fenómeno lleva su nombre '*Ostwald Ripening*'. La teoría fundamental del engrosamiento de precipitados en una solución sólida sobresaturada por mecanismos difusivos fue desarrollada por *Lifshitz* y *Slyozov* [330] y más tarde por *Wagner* [331]; se suele hacer mención a ella como la teoría

de *LSW* pese a que ya existían estudios previos sobre el tema llevados a cabo por otros autores [332-334].

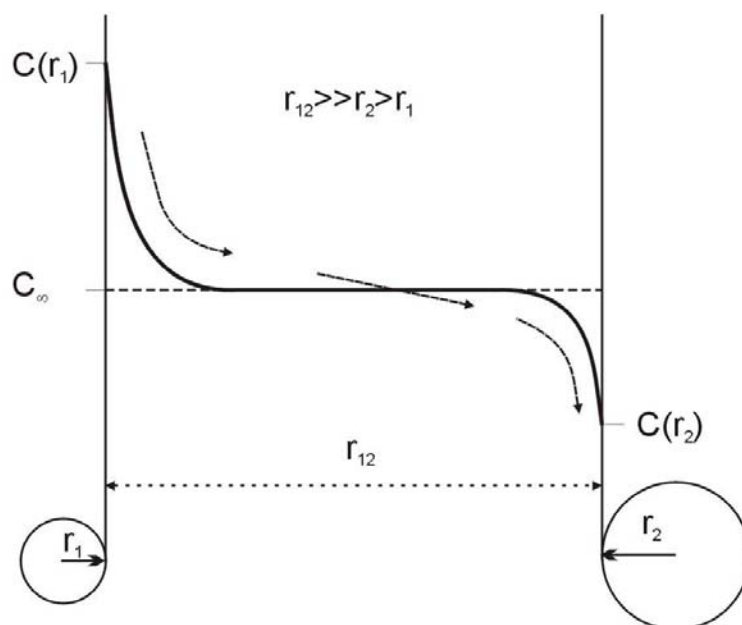


Figura 3.12.- Concentración del elemento que determina la coalescencia, cerca y lejos de una partícula pequeña (r_1) y grande (r_2) durante el proceso de engrosamiento de precipitados.

Según la teoría general sobre coalescencia, el radio de los precipitados así como su distribución por tamaños, depende del mecanismo que controla el engrosamiento. Uno de los requerimientos de la teoría de *LSW* es que las partículas se encuentren homogéneamente distribuidas en la matriz; sin embargo, la presencia de dislocaciones y fronteras de grano puede provocar que la precipitación ocurra de forma preferente en estas posiciones. En este sentido, *Vengrenovitch* [335] propuso una variación en el marco de la teoría de *LSW* para tener en cuenta una posible distribución no homogénea de las partículas en la matriz. Otro requerimiento es que las partículas sean esféricas, aunque esta teoría ha sido aplicada con éxito en partículas cuya forma diverge claramente de la esférica [131, 189]. Además, el radio de las partículas debe ser mucho mayor que la distancia entre ellas, de tal forma que los frentes de difusión no interactúen. Existen diversos trabajos que tienen en cuenta la influencia de la fracción de volumen de los precipitados [336-338]; cuando esta fracción de volumen sea importante, no sólo se producirá un solapamiento entre frentes de difusión, se llegará a producir la interacción física entre fronteras partícula-matriz. Un aumento de la fracción de volumen de precipitados, no parece variar la ley predicha por

LSW, sin embargo, sí afecta al ritmo de crecimiento y a la función de distribución de las partículas [337, 338]. Por último, La teoría de *LSW*, fue desarrollada bajo la hipótesis de que la fracción de volumen de precipitados se mantiene constante durante la coalescencia, sin embargo, de acuerdo con *Marquese* y *Ross* [339] la suposición de una fracción de volumen constante no es necesaria y las ecuaciones desarrolladas por la teoría de *LSW* siguen siendo válidas.

De acuerdo con la teoría de *LSW* y basándose en diversos estudios empíricos [124, 134, 157, 161, 340] se va a suponer que el engrosamiento de los precipitados va a estar controlado por la difusión en volumen de niobio en la austenita. Bajo esta suposición, el radio promedio de los carbonitruros va a crecer durante un mantenimiento isotérmico a una temperatura constante de acuerdo a la ecuación [329-331]:

$$r_{NbCN}^3 = (r_{NbCN}^0)^3 + \frac{8}{9} \frac{\sigma_{NbCN} V_{NbCN}^M D_V^{Nb} [Nb]}{RT} t \quad (3.158)$$

donde:

- r_{NbCN} \equiv Radio de los carbonitruros,
- r_{NbCN}^0 \equiv Radio de los carbonitruros en la temperatura A_{c_3} .
- σ_{NbCN} \equiv Energía interfacial carbonitrúro de niobio/matriz austenítica,
- V_{NbCN}^M \equiv Volumen molar de los carbonitruros de niobio,
- D_V^{Nb} \equiv Coeficiente de difusión en la austenita del elemento que controla el engrosamiento (en principio, el de menor difusividad de entre los que componen el precipitado. En este caso, el niobio),
- $[Nb]$ \equiv Concentración en solución sólida del soluto en equilibrio termodinámico con la matriz austenítica, que determina el ritmo de engrosamiento de los precipitados (en este caso el niobio. Su valor a cada temperatura viene dado por la *ecuación 3.152*),
- R \equiv Constante de los gases ideales,
- T \equiv Temperatura absoluta, y
- t \equiv Tiempo,

El exponente, en este caso $n = 3$, depende del tipo de mecanismo difusivo que controle la reacción [189, 220, 335, 341], ya sea en intercara ($n = 2$), en volumen ($n = 3$), en frontera de grano ($n = 4$) o en dislocación ($n = 5$).

En nuestro caso, y como ya se ha señalado en anteriores ocasiones, el crecimiento de las partículas de segunda fase va a tener lugar durante un calentamiento continuo. Si éste se realiza de forma lineal, a velocidad de calentamiento, \dot{T} , constante ($T = \dot{T}t + Ac_3$), el pequeño intervalo de tiempo (dt) que el sistema está a cada temperatura (dT), se puede escribir como:

$$t = \Delta T / \dot{T} = (T - Ac_3) / \dot{T} \quad (3.159)$$

$$dt = dT / \dot{T} \quad (3.160)$$

Si se deriva la ecuación 3.158 con respecto al tiempo y se introduce el cambio de variable 3.160, se obtiene:

$$\frac{dr_{NbCN}}{dT} = \frac{8}{27} \frac{1}{\dot{T}} \frac{\sigma_{NbCN} V_{NbCN}^M D_V^{Nb} [Nb]}{RT} \frac{1}{(r_{NbCN})^2} \quad (3.161)$$

Esta expresión permite calcular lo que varía el radio promedio de los precipitados cada vez que el sistema aumenta su temperatura un (dT). Si se integra en todo el intervalo de temperaturas estudiado [Ac_3 , T] (es decir, se suma todos los dT), se obtiene:

$$r_{NbCN}^3 = (r_{NbCN}^0)^3 + \frac{8}{9} \frac{1}{R\dot{T}} \int_{Ac_3}^T \frac{\sigma_{NbCN} V_{NbCN}^M D_V^{Nb} [Nb]}{T} dT \quad (3.162)$$

Si se despeja el valor de r_{NbCN} se obtiene una ecuación que describe el crecimiento de los carbonitruros como una función de la temperatura de austenización y la velocidad de calentamiento, así como de la cantidad de niobio en solución sólida susceptible de engrosar el carbonitruto:

$$r_{NbCN} = \left((r_{NbCN}^0)^3 + \frac{8}{9} \frac{1}{R\dot{T}} \int_{Ac_3}^T \frac{\sigma_{NbCN} V_{NbCN}^M D_V^{Nb} [Nb]}{T} dT \right)^{1/3} \quad (3.163)$$

El resto de los parámetros han sido definidos previamente. En esta expresión se supone que durante el calentamiento, a cada temperatura, la concentración en solución sólida $[Nb]$ va a venir dada por el valor de equilibrio obtenido a través de la ecuación 3.143.

3.2.3.3. Interacción soluto-frontera de grano. Influencia del niobio, G_{AS}

En este apartado se estudia la interacción entre los átomos de soluto en solución sólida con las fronteras de grano, y su influencia sobre la movilidad de estas fronteras.

Arrastre de soluto

Durante muchos años se ha observado que la presencia de impurezas segregadas en las fronteras de grano en metales puros retarda su migración [123, 140, 142, 144-146, 317]. El primer análisis cuantitativo de este fenómeno, conocido como ‘arrastre de soluto’ (*solute drag*), fue llevado a cabo por *Lücke y Detert* [147]. Más adelante fue mejorado por *Cahn* [148] y *Lücke y Stüwe* [150]. Estos estudios se basan en la idea de que una frontera en movimiento arrastra una atmósfera de átomos de soluto, la cual ejerce una fuerza que se opone a este movimiento. Esta fuerza depende de la energía de interacción soluto/frontera de grano y de la difusividad del soluto en los alrededores de la frontera de grano. *Cahn* obtuvo una expresión analítica para la fuerza de pinzamiento a bajas y altas velocidades de migración y una ecuación aproximada que puede ser aplicada a todo el intervalo de velocidades.

Hillert y Sundman [342] desarrollaron un modelo para calcular esta fuerza en sistemas binarios desde un punto de vista termodinámico. Este fenómeno lo evaluaron en función de la energía libre disipada durante el proceso de difusión a través de la frontera de grano. Este modelo es más general que los anteriores y su validez no está limitada a soluciones diluidas; además, se puede aplicar tanto a fronteras de grano como a intercaras entre fases. Más tarde, *Agren* [343] desarrolló un modelo simplificado para calcular el ritmo de crecimiento de una interfase en sistemas multicomponentes y fue aplicado para estimar el ritmo de crecimiento de un núcleo de ferrita en austenita. *Suehiro et al* adaptaron este modelo y lo aplicaron con éxito al estudio del efecto del soluto durante la recristalización estática [344, 345].

Estos modelos [342, 344, 346], aunque más generales y rigurosos, son mucho más complejos que el modelo propuesto por *Cahn* porque requieren del conocimiento de gran cantidad de datos termodinámicos sobre el sistema en cuestión, así como de la realización de cálculos más complicados. Por otro lado, pese a su aparente simplicidad, el modelo de *Cahn* ha sido utilizado con éxito recientemente para describir el efecto del soluto en solución sólida sobre la recristalización de varios sistemas, incluidos los aceros [213, 315, 347, 348]. En este trabajo se va a utilizar como base este modelo para estimar de una forma aproximada el fenómeno de arrastre de soluto durante el crecimiento de grano en austenita microaleada con niobio. A continuación se describen las bases teóricas de este modelo.

Movilidad de la frontera de grano. Modelo de Cahn

Cahn representa la energía de la frontera de grano mediante una función, $E(x)$. Por otro lado, el coeficiente de difusión del soluto en solución sólida viene definida por $D(x)$, donde x representa la distancia con origen en un plano que contiene a la frontera de grano. La fuerza ejercida por un átomo de impureza sobre la frontera de grano, $-(dE/dx)$, es igual al trabajo necesario para desplazarlo una distancia x_0 fuera de la frontera de grano (donde $E(x_0) \approx 0$). La fuerza total ejercida por todos los átomos sobre la frontera de grano es:

$$G_{AS} = -N_V \int_{-\infty}^{+\infty} (C(x) - C_0) \frac{dE}{dx} dx \quad (3.164)$$

donde:

- $N_V \equiv$ Número de átomos por unidad de volumen de la matriz,
- $C_0 \equiv$ Concentración de impurezas en solución sólida en el volumen de la muestra,
- $C(x) \equiv$ variación en la concentración de impurezas en relación con la distancia a la frontera de grano.

Para poder resolver esta integral, *Cahn* hizo diversas aproximaciones, a partir de las cuales dedujo una ecuación aproximada para describir el efecto de las impurezas en solución sólida en todo el intervalo de velocidades:

$$G_{AS} = \frac{\alpha_{AS} V C_0}{1 + (\beta_{AS})^2 V^2} \quad (3.165)$$

donde:

- $V \equiv$ Velocidad del crecimiento de fronteras de grano

$$\alpha_{AS} = 4N_V k_B T \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sinh 2 \left[\frac{E(x)}{2k_B T} \right]}{D(x)} dx \quad (3.166)$$

$$(\beta_{AS})^2 = \frac{\alpha N_V}{k_B T} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{dE}{dx} \right)^2 D(x) dx \quad (3.167)$$

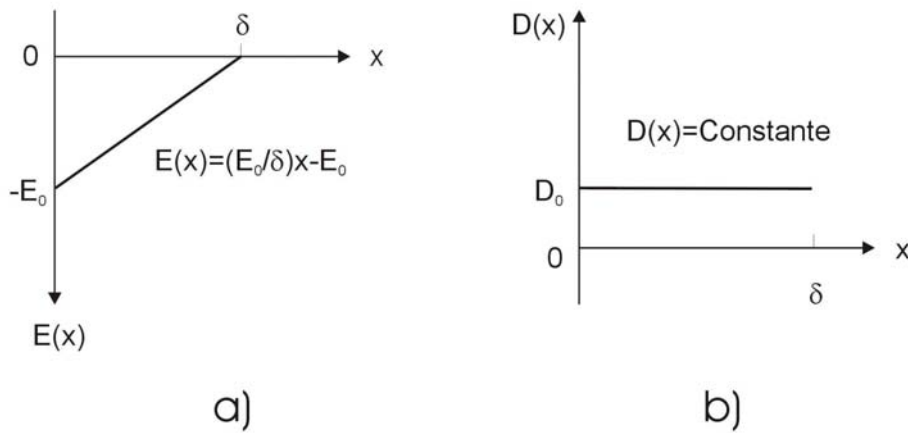


Figura 3.13.- a) Perfil de interacción frontera de grano/impureza en solución sólida, $E(x)$ y b) coeficiente de difusión, $D(x)$; utilizados por Cahn.

Para poder integrar estas ecuaciones, supuso que la difusividad era independiente de la distancia a la frontera de grano, x , y que $E(x)$ varía de acuerdo con un perfil triangular (**Figura 3.13**):

$$\alpha_{AS} = \frac{\delta N_V (k_B T)^2}{E_0 D_0} \left(\sinh \frac{E_0}{k_B T} - \frac{E_0}{k_B T} \right) \quad (3.168)$$

$$(\beta_{AS})^2 = \frac{\alpha k_B T \delta}{2 N_V E_0^2 D_0} \quad (3.169)$$

Para simplificar el problema, estudió la forma de la ecuación en dos límites extremos; velocidades bajas ($1 \gg V^2(\beta_{AS})^2$, $V \ll 1/(\beta_{AS})$) y altas ($1 \ll V^2(\beta_{AS})^2$, $V \gg 1/(\beta_{AS})$). De acuerdo con este estudio, la expresión 3.165 se puede aproximar, respectivamente, en cada uno de los dos casos, a las siguientes ecuaciones:

$$G_{AS} = \alpha_{AS} C_0 V \quad (3.170)$$

$$G_{AS} = \frac{\alpha_{AS} C_0}{(\beta_{AS})^2 V} \quad (3.171)$$

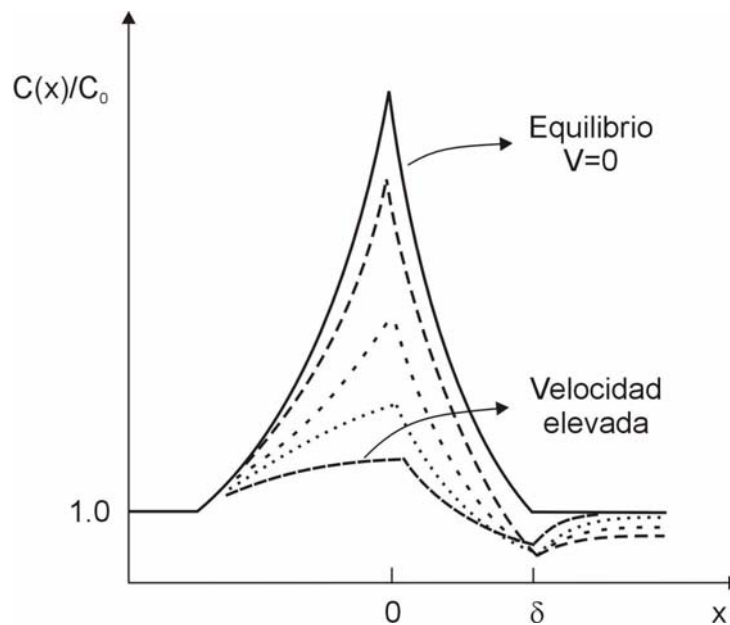


Figura 3.14.- Perfil de concentración de soluto segregado $C(x)$, normalizado al valor de la concentración de soluto en el volumen C_0 , para diferentes velocidades de migración de la frontera de grano.

La concentración de soluto segregado cerca de la frontera de grano como resultado de la interacción soluto/frontera se puede observar en la **Figura 3.14**. Para una frontera estacionaria ($V = 0$) el perfil de concentración es simétrico; a medida que aumenta la velocidad, el perfil se vuelve asimétrico y la frontera pierde cada vez más soluto.

La pérdida de velocidad debido al arrastre de soluto depende del número de átomos de soluto presentes en la frontera y de la forma en la que se distribuyen. En este sentido, se puede ver en la **Figura 3.14** que la velocidad con que se mueve la frontera afecta a la concentración de átomos en los alrededores de la misma. En consecuencia, esta fuerza disminuirá a medida que aumente la velocidad.

Si se combinan las ecuaciones 3.165, 3.106 y 3.108, se obtiene una expresión general para la velocidad de movimiento de las fronteras de grano según la teoría de *Cahn* (en principio se supone ausencia de partículas de segunda fase. Para tener en cuenta su efecto sólo habría que introducir el término G_{ZP}) dado por la expresión 3.118:

$$V = M_I G_T = M_I \left(G_{CG} - \frac{\alpha_{AS} C_0 V}{1 + (\beta_{AS})^2 V^2} \right) \quad (3.172)$$

Agrupando términos en V y considerando que la movilidad en presencia de impurezas venga expresada por:

$$M_{II} = \left(\frac{1}{M_I} + \alpha_{AS} C_0 \right)^{-1} = \left(\frac{b^2 RT}{\delta D_{FG}^{Fe\gamma} V_M^{Fe\gamma}} + \alpha_{AS} C_0 \right)^{-1} \quad (3.173)$$

Se obtiene:

$$\frac{(\beta_{AS})^2}{M_I} V^3 - (\beta_{AS})^2 G_{CG} V^2 + \frac{V}{M_{II}} - G_{CG} = 0 \quad (3.174)$$

donde:

- $M_I \equiv$ Movilidad intrínseca se puede escribir, de acuerdo con *Turnbull* [117], como:

$$M_I = \frac{\delta D_{FG}^{Fe\gamma} V_M^{Fe\gamma}}{b^2 RT} \quad (3.175)$$

En esta expresión,

- $\delta \equiv$ Anchura de la frontera de grano,

- $D_{FG}^{Fe\gamma}$ \equiv Coeficiente de autodifusión en la frontera de grano (difusión del hierro en frontera de grano),
- $V_M^{Fe\gamma}$ \equiv Volumen molar de la fase matriz,
- b \equiv Vector de *Burgers'* y
- R \equiv Constante de los gases ideales

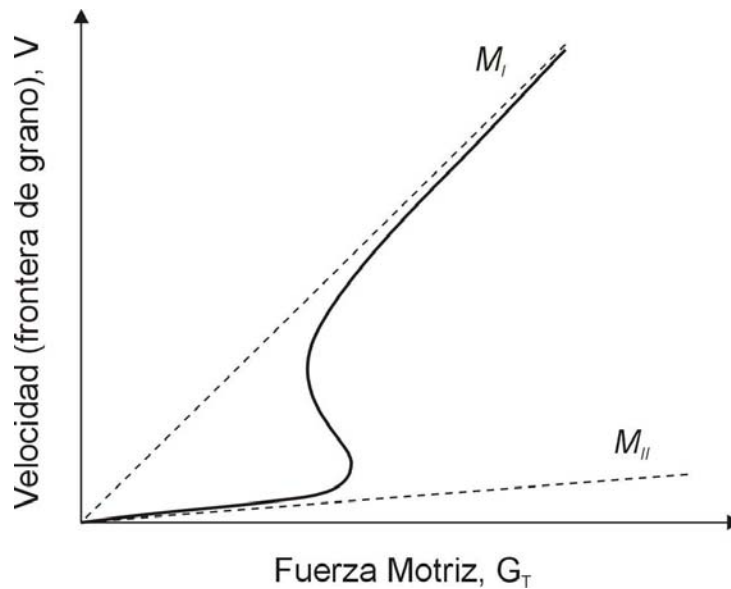


Figura 3.15.- Variación de la velocidad de migración frente a la fuerza total para el crecimiento de grano en presencia de impurezas en solución sólida.

Dado un nivel de impurezas, C_0 ; M_I , α_{AS} , y β_{AS} son funciones de la temperatura pero no del tiempo mientras éste transcurra a una temperatura constante (calentamiento isotérmico), G_T puede variar con el tiempo y la temperatura (de forma isotérmica o anisotérmica). Conocidos estos parámetros, la ecuación 3.174 se puede resolver. En la **Figura 3.15** se muestra cómo varía la velocidad con la que se mueve la frontera de grano en función de la fuerza total para el crecimiento de grano, en este caso, $G_T \approx G_{CG}$ (por simplicidad, en el razonamiento que se presenta a continuación no se tiene en cuenta la presión de pinzamiento de partículas de segunda fase, G_{ZP} . Para tenerla en cuenta solo habría que sustituir G_{CG} por $(G_{CG} - G_{ZP})$) para una cierta concentración de impurezas en solución sólida (ecuación 3.174).

Para un material puro, $\beta_{AS} = \alpha_{AS} = 0$, $M_{II} = M_I$ y la ecuación 3.174 se reduce a la ecuación de crecimiento de grano en un metal puro:

$$V = M_I G_{CG} \quad (3.176)$$

A medida que aumenta la concentración de soluto, se pueden observar dos regímenes de crecimiento; uno a bajas velocidades de crecimiento, a las que predomina la influencia de la atmósfera de soluto sobre el movimiento de la frontera de grano, la cual, tiene una movilidad, M_{II} (ecuación 3.173). De acuerdo con la teoría de Cahn en el extremo de bajas velocidades ($1 \gg V^2(\beta_{AS})^2$), la ecuación 3.174 se simplifica porque los dos primeros términos se pueden despreciar:

$$V \approx M_{II} G_{CG} \quad (3.177)$$

Esta expresión también se puede obtener si se combinan las ecuaciones 3.106, 3.108 y 3.170. Con el aumento de G_T , el soluto se desprende de la frontera de grano y ésta es capaz de moverse con mayor velocidad hasta que la frontera se desprende de todos los átomos de soluto y el valor de su movilidad alcanza su valor intrínseco, M_I . En este extremo de velocidades de migración grandes ($1 \ll V^2(\beta_{AS})^2$) se puede despreciar el último término de la ecuación 3.174. Además, en la ecuación $1/M_I \ll \alpha_{AS} C_0$ y por tanto, $1/M_{II} \approx \alpha_{AS} C_0$:

$$\frac{(\beta_{AS})^2}{M_I} V^2 - (\beta_{AS})^2 G_{CG} V + \alpha_{AS} C_0 = 0 \quad (3.178)$$

Esta ecuación es equivalente a la ecuación que se obtiene cuando se combinan las ecuaciones 3.106, 3.108, 3.171:

$$V = M_I G_T = M_I \left(G_{CG} - \frac{\alpha_{AS} C_0}{(\beta_{AS})^2 V} \right) \quad (3.179)$$

Se puede comprobar fácilmente que si en la ecuación 3.179 se agrupan términos en potencias de V se obtiene 3.178.

En 3.179, para una presión de crecimiento suficientemente elevada se puede despreciar el segundo término del lado derecho en la ecuación y $V \approx M_I G_{CG}$ (el material se comporta como un metal puro).

En la **Figura 3.16** se representa la influencia de la temperatura sobre la velocidad de migración; se puede observar que los valores intrínsecos ($C_0 \rightarrow 0$) se suelen alcanzar a altas temperaturas de calentamiento, lo que implica que el efecto de arrastre de soluto es menor a mayores temperaturas.

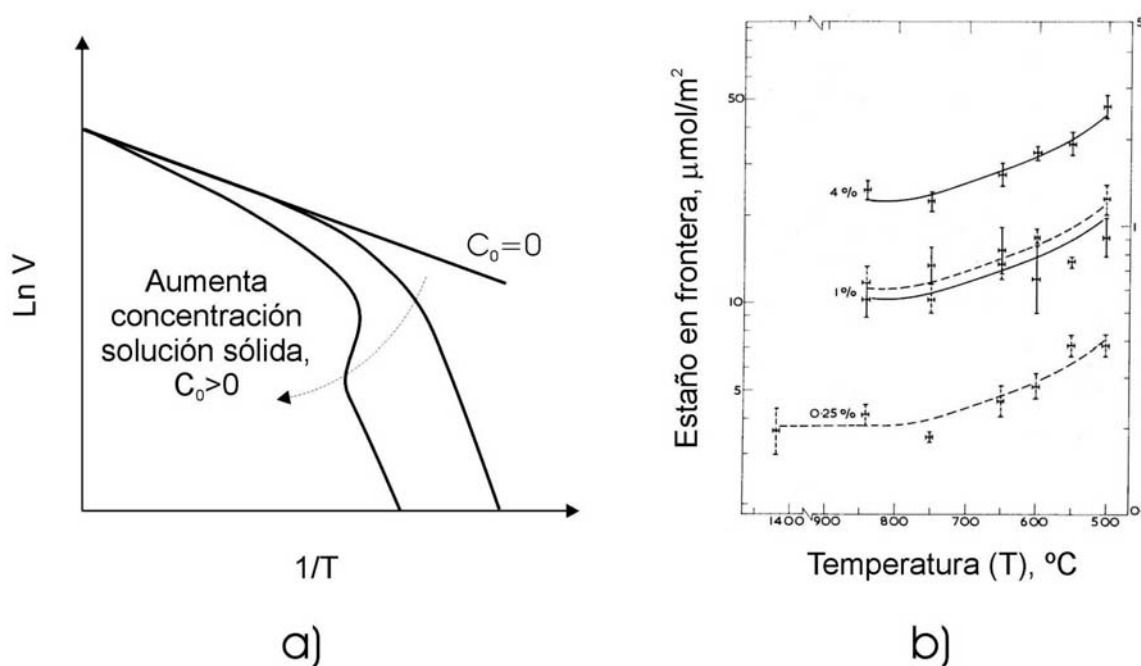


Figura 3.16.- a) Influencia de la temperatura de calentamiento sobre la velocidad de migración de las fronteras de grano (Cahn); b) disminución de la concentración de estaño en frontera de grano con la temperatura en una aleación Fe-Sn [304, 305].

Por otra parte, es bien conocida la influencia de los elementos microaleantes en solución sólida sobre la movilidad de las fronteras de grano a través del fenómeno de arrastre de soluto durante los procesos de recristalización y otras transformaciones de fase [315, 344, 345, 347-352]. En este sentido, el acero estudiado en este trabajo, está microaleado con niobio. Este elemento presenta una solubilidad muy baja en la austenita, lo que como se discutió con anterioridad (apartado 3.2.1.4.), puede dar una idea sobre su futuro comportamiento en solución sólida. En el mismo sentido, el niobio presenta un radio atómico 15,6% mayor que el del hierro; por estas razones, es previsible que estos átomos no se

encuentren cómodos en la red cristalina de la austenita y tiendan a segregarse hacia las fronteras de grano.

El carbono, presenta una difusividad muy elevada en el intervalo de temperaturas austenítico, mucho mayor que la de los elementos sustitucionales; además, su solubilidad en la austenita es muy elevada. Por estas razones, al igual que en otros trabajos [353], se desprecia la contribución del carbono al arrastre de soluto. Por otro lado, el manganeso tiene un radio atómico muy parecido al del hierro y ocupa fácilmente posiciones atómicas sustitucionales en la matriz sin causar deformaciones locales significativas en la red. El manganeso se encontrará cómodo en solución sólida dentro de la austenita; por esta razón, su contribución se podría aproximar a cero [344]. En algunos trabajos recientes [315, 347], se ha modelizado con éxito la influencia del niobio en el fenómeno de arrastre de soluto durante la recristalización de austenita microaleada con niobio. Estos autores modelizaron de acuerdo con el modelo de *Cahn* y sólo tuvieron en cuenta el efecto del niobio en solución sólida, despreciando el efecto de otros elementos.

Como consecuencia de todo lo expuesto sobre este tema, en el modelo propuesto en este trabajo, basado en el trabajo de *Zurob et al* [315, 347], se asumirá que durante todo el calentamiento, el sistema se mantendrá en el límite de velocidades bajas establecido por *Cahn*, es decir, la fuerza de oposición sobre la frontera debido al arrastre de soluto vendrá dado por las ecuaciones 3.170 y 3.168:

$$G_{AS} = \frac{\delta N_V (k_B T)^2}{E_0 D_0} C_0 V \left(\sinh \frac{E_0}{k_B T} - \frac{E_0}{k_B T} \right) \quad (3.180)$$

En nuestro trabajo, $C_0 = [Nb]$, $N_V = N_V^{Fe\gamma}$, $D_0 = D_{Nb}^{FG}$ y $E_0 = E_0^{Nb}$

3.2.3.4. Resumen general del modelo. Crecimiento de grano austenítico

A lo largo de este *apartado* (3.2), se han discutido y analizado las ecuaciones que se proponen en este trabajo para describir los factores que van a influir principalmente sobre el crecimiento de grano austenítico a temperaturas superiores a A_{c_3} en un acero microaleado con niobio. El compendio de todas estas ecuaciones permitirá calcular el tamaño de grano austenítico (TGA) en función de la velocidad de calentamiento, temperatura de calentamiento y composición del acero. Para mayor claridad, se resumen a continuación las principales ecuaciones del modelo que han sido deducidas anteriormente en este apartado.

Ecuación general de la velocidad de crecimiento del grano austenítico promedio de la muestra (*ecuación 3.106*):

$$V = MG_T \quad (3.181)$$

Movilidad de las fronteras de grano para un metal puro (*ecuación 3.175*):

$$M_I = \frac{\delta D_{FG}^{Fe\gamma} V_M^{Fe\gamma}}{b^2 RT} \quad (3.182)$$

Fuerza motriz para el crecimiento (*ecuación 3.108*):

$$G_T = G_{CG} - G_{ZP} - G_{AS} \quad (3.183)$$

Fuerza motriz para el crecimiento de grano (*ecuación 3.109-3.111*):

$$G_{CG} = \sigma \frac{3,348}{D^\gamma} \quad (3.184)$$

Presión de pinzamiento ejercido por los carbonitruros de niobio (*ecuación 3.118*):

$$G_{ZP} = \beta \frac{F_V^m}{r_{NbCN}} \quad (3.185)$$

Fracción de volumen de los carbonitruros de niobio (*ecuación 3.156*):

$$F_V = \left\{ 1 + \frac{\rho_{NbCN}}{\rho_{Fe}^\gamma} \left[\frac{100 A_{Nb}}{Nb_{NbCN} (A_{Nb} + X A_C + (1 - X) A_N)} - 1 \right] \right\}^{-1} \quad (3.186)$$

Radio de los carbonitruros de niobio (*ecuación 3.163*):

$$r_{NbCN} = \left(r_0^3 + \frac{8}{9} \frac{1}{RT} \int_{Ac_3}^T \frac{\sigma_{NbCN} V_{NbCN}^M D_V^{Nb} [Nb]}{T} dT \right)^{1/3} \quad (3.187)$$

Los valores de Nb_{NbCN} , $[Nb]$ y X se calculan a través de las *ecuaciones 3.130, 3.143 y 3.145* respectivamente.

Fuerza motriz de oposición (arrastre de soluto) debida al niobio en solución sólida (*ecuación 3.180*):

$$G_{AS} = \frac{\delta N_V^{Fe\gamma} (k_B T)^2}{E_0^{Nb} D_V^{Nb}} [Nb] \left(\sinh \frac{E_0^{Nb}}{k_B T} - \frac{E_0^{Nb}}{k_B T} \right) V \quad (3.188)$$

A través de todas estas ecuaciones, se puede deducir la velocidad de crecimiento del grano promedio, \bar{D} , de la matriz de austenita, dD^γ/dt , por medio de la expresión:

$$\frac{dD^\gamma}{dt} = V = MG_T \quad (3.189)$$

Si se tiene en cuenta que la transformación ocurre durante un calentamiento continuo, esa ecuación se debe transformar para que dependa explícitamente de la temperatura de austenización y de la velocidad de calentamiento. Realizando los cambios de variable tiempo/temperatura definidos en 3.159 y 3.160, se obtiene:

$$\frac{dD^\gamma}{dT} = \frac{1}{\dot{T}} MG_T \quad (3.190)$$

$$\frac{d\bar{D}}{dT} = \frac{dD^\gamma}{dT} = \frac{1}{\dot{T}} M_{II} \left\{ \frac{3.348 \sigma_{FG}^{Fe\gamma}}{D^\gamma} - \frac{\left\{ 1 + \frac{\rho_{NbCN}}{\rho_{Fe}^\gamma} \left[\frac{100 A_{Nb}}{Nb_{NbCN} (A_{Nb} + X A_C + (1-X) A_N)} - 1 \right] \right\}^{-m}}{\left((r_{NbCN}^0)^3 + \frac{8}{9} \frac{1}{R\dot{T}} \int_{Ac_1}^T \frac{\sigma_{NbCN} V_{NbCN}^M D_V^{Nb} [Nb]}{T} dT \right)^{1/3}} \right\} \quad (3.191)$$

con M_{II} la movilidad de la frontera de grano:

$$M_{II} = \left(\frac{b^2 RT}{\delta D_{FG}^{Fe\gamma} V_M^{Fe\gamma}} + \left[\frac{\delta N_V^{Fe\gamma} (k_B T)^2}{E_0^{Nb} D_{FG}^{Nb}} \left(\sinh \frac{E_0^{Nb}}{k_B T} - \frac{E_0^{Nb}}{k_B T} \right) \right] [Nb] \right)^{-1} \quad (3.192)$$

La *ecuación 3.191* se debe resolver analíticamente utilizando los métodos numéricos aproximados que se describen en el **Apéndice A**.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. VALIDACIÓN DE LOS MODELOS

4.1. FORMACIÓN DE AUSTENITA.....	151
4.1.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	151
4.1.1.1. <i>Determinación de las temperaturas Ac_1 y Ac_3.....</i>	151
4.1.1.2. <i>Determinación por dilatometría de la fracción de volumen de austenita formada.....</i>	154
4.1.1.3. <i>Determinación por metalografía cuantitativa de la fracción de volumen de austenita formada.....</i>	155
4.1.1.4. <i>Comparación de la dilatometría frente a la metalografía cuantitativa como técnica para medir la fracción de volumen de austenita formada.....</i>	159
4.1.2. VALIDACIÓN DEL MODELO.....	161
4.1.3. TAMAÑO DE GRANO EN LA TEMPERATURA Ac_3	170
4.2. EVOLUCIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO AUSTENÍTICO (TGA).....	171
4.2.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	171
4.2.1.1. <i>Partículas de segunda fase.....</i>	171
4.2.1.2. <i>Tamaño de grano austenítico (TGA).....</i>	174
4.2.2. VALIDACIÓN DEL MODELO.....	176

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. VALIDACIÓN DE LOS MODELOS

En este capítulo, se exponen los resultados experimentales obtenidos a partir del estudio y modelización del proceso de austenización (formación y crecimiento de la fase austenita) de una microestructura inicial de perlita y ferrita en un acero microaleado con niobio, llevado a cabo en este trabajo.

Como se ha puesto de manifiesto en los capítulos precedentes, este estudio se ha realizado en el intervalo de temperaturas que abarca desde la temperatura a la que aparecen los primeros núcleos de austenita (A_{c1}) hasta los 1523K, temperatura dentro del campo monofásico γ (microestructura completamente austenítica).

Los resultados experimentales indicados en este capítulo, se utilizarán para discutir la validez de los modelos desarrollados en el *Capítulo 3* de este trabajo.

4.1. FORMACIÓN DE AUSTENITA

En una primera parte de este capítulo se muestran los resultados de la austenización en el intervalo de temperaturas comprendido entre Ac_1 y Ac_3 , es decir, temperaturas entre las que tiene lugar la formación de la austenita a partir de la descomposición de la perlita y la transformación de la ferrita que están presentes en la microestructura inicial del acero estudiado. Se presentan los valores experimentales medidos de las temperaturas Ac_1 y Ac_3 (*apartado 4.1.1.1.*) y de la fracción de volumen, V_T^{γ} , medida dilatométricamente (*apartado 4.1.1.2.*) y metalográficamente (*apartado 4.1.1.3.*); se discute la validez del método dilatométrico como procedimiento eficaz para determinar la fracción de volumen de austenita formada a cada temperatura (*apartado 4.1.1.4.*), se muestran fotografías ópticas y electrónicas en las que se observa la evolución de la disolución de la perlita y la ferrita en distintos estadios de la transformación (*apartado 4.1.1.3.*); se presentan las predicciones del modelo desarrollado en este estudio y se compararán con los resultados experimentales obtenidos metalográficamente (*apartado 4.1.2.*).

4.1.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1.1.1. Determinación de las temperaturas Ac_1 y Ac_3

El primer paso para estudiar la austenización requiere la determinación de las temperaturas de inicio y finalización de esta transformación, Ac_1 y Ac_3 , respectivamente. Con ayuda de las curvas dilatométricas obtenidas al realizar cada ciclo térmico y aplicando el método expuesto en el *apartado 2.1.1.3.1.* se han determinado los valores de estas temperaturas. En la **Figura 4.1** se muestra, como ejemplo, una de las curvas dilatométricas utilizada para determinar estas temperaturas. Los resultados finales se presentan en la **Tabla 4.1**.

Para corroborar la temperatura de comienzo y finalización de la transformación austenítica a cada una de las cuatro velocidades de calentamiento ensayadas, que se presentan en la **Tabla 4.1**, el análisis dilatométrico se complementó con otro metalográfico (ver *apartados 2.1.1.3.2* y *2.1.5.1.2.*). En este sentido, la **Figura 4.2** muestra un ejemplo de la nucleación de austenita en una muestra calentada a una velocidad de 0.05K/s hasta una temperatura ligeramente superior a la temperatura Ac_1 y posteriormente templada por enfriamiento a alta

velocidad. En la micrografía b) de esta figura se puede observar la aparición de diversos núcleos de austenita (martensita a temperatura ambiente después del temple) en el interior de un nódulo de perlita (enmarcados con un rectángulo azul).

Tabla 4.1. Temperaturas de inicio (Ac_1) y finalización (Ac_3) de la formación de austenita a partir de una microestructura inicial de perlita y ferrita en función de la velocidad de calentamiento.

Velocidad, K/s	$(Ac_1)_{Exp}$, K	$\sigma(Ac_1)_{Exp}$ *, K	$(Ac_3)_{Exp}$, K	$\sigma(Ac_3)_{Exp}$ *, K
0.05	1005.9	1.7	1167.9	3.3
0.5	1009.6	1.9	1168.0	3.6
5	1016.4	1.7	1175.1	4.1
10	1022.0	2.3	1178.0	2.8

* σ es la desviación típica

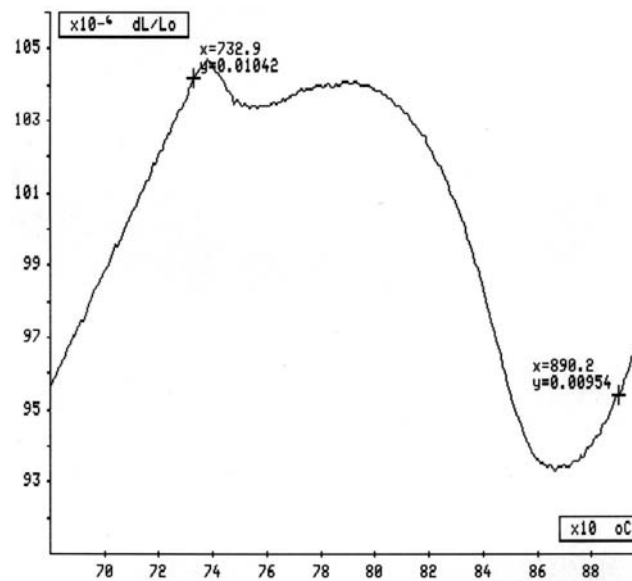


Figura 4.1.- Curva dilatométrica obtenida después de realizar un calentamiento a 0.05K/s hasta una temperatura por encima de Ac_3 . El valor de las temperaturas Ac_1 y Ac_3 están señaladas con una cruz.

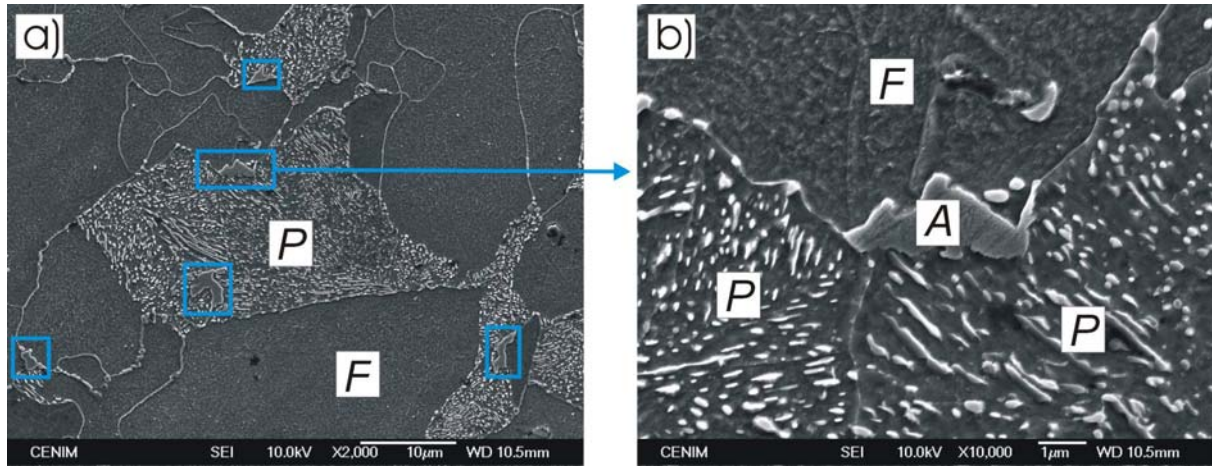


Figura 4.2.- Nucleación de la austenita en una muestra (a) calentada a 0.05K/s hasta la temperatura Ac_1 y posterior temple (b). $F \equiv$ ferrita; $P \equiv$ perlita y $A \equiv$ austenita formada en la austenización que se transforma a martensita en el temple.

En la siguiente **Figura 4.3** se representa la tendencia que sigue la variación de las temperaturas Ac_1 y Ac_3 en función de la velocidad de calentamiento. Se observa una influencia muy importante de la velocidad de calentamiento sobre estas temperaturas, más acusada sobre la temperatura Ac_1 que sobre la Ac_3 . Ambas temperaturas, dentro del intervalo de velocidades estudiado ($0.05 \leq \dot{T} \leq 10$), siguen una tendencia aproximadamente lineal con la velocidad de calentamiento (ecuaciones 4.1 y 4.2).

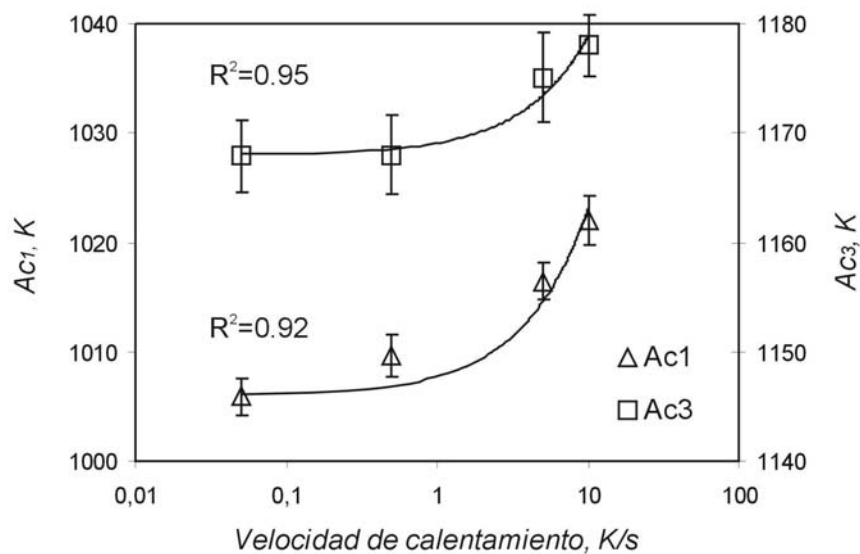


Figura 4.3.- Variación de las temperaturas Ac_1 y Ac_3 con la velocidad de calentamiento.

$$Ac_1 = 1005.9 + 1.7\dot{T} \quad (4.1)$$

$$Ac_3 = 1167.9 + 1.1\dot{T} \quad (4.2)$$

Una vez establecidas las temperaturas entre las que tiene lugar la formación de la austenita, se puede estudiar la evolución de la fracción de volumen de esta fase entre estas dos temperaturas.

4.1.1.2. Determinación por dilatometría de la fracción de volumen de austenita formada

La determinación de la fracción de volumen de austenita a cada temperatura se llevó a cabo utilizando dos métodos distintos. El primero de ellos está basado en el análisis detallado de las curvas dilatométricas (descrito en el apartado 2.1.5.1.1.). Los resultados obtenidos a partir de este método se muestran en la **Figura 4.4**.

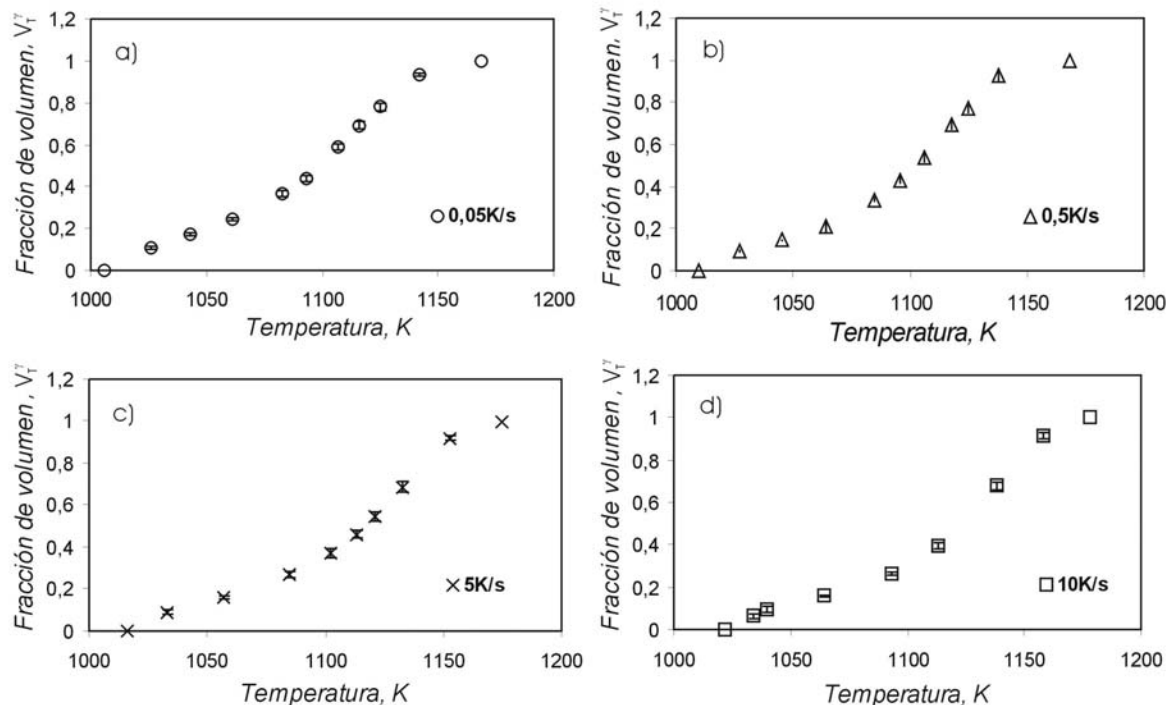


Figura 4.4.- Evolución de la fracción de volumen de austenita formada, medida a partir de las curvas dilatométricas, para las cuatro velocidades de calentamiento; a) 0.05K/s; b) 0.5K/s; c) 5K/s; y d) 10K/s.

4.1.1.3. Determinación por metalografía cuantitativa de la fracción de volumen de austenita formada

El estudio de la evolución de la fracción de volumen de austenita a partir del análisis de las curvas dilatométricas ha sido utilizado en diversos trabajos de investigación para analizar las transformaciones de fase en aceros [236, 354, 355]. Sin embargo, un estudio más riguroso de las transformaciones de fase requiere un trabajo metalográfico directo sobre la microestructura formada durante el calentamiento a distintas temperaturas en el intercrítico ($\alpha+\gamma$). Por ello, se realizaron diversos ensayos de austenización interrumpidos por temple brusco a diferentes temperaturas dentro del intercrítico (*apartado 2.1.1.3.2.*) y se midió la fracción de volumen de la austenita formada mediante el método de conteo de puntos descrito en el *apartado 2.1.5.1.2.*

En la **Figura 4.5** se exponen dos fotografías electrónicas de barrido que muestran el inicio y finalización de la transformación de la perlita en austenita. En la micrografía (a), ya se ha producido la nucleación de la austenita en algunas regiones de la perlita; la transformación ha comenzado (zonas enmarcadas en azul). En la micrografía (b), sólo quedan algunas pequeñas zonas sin transformar en el interior del nódulo de perlita. En las **Figuras 4.6** y **4.7** se muestra la evolución de la fracción de volumen de austenita transformada a partir de la ferrita una vez que toda la perlita se ha disuelto.

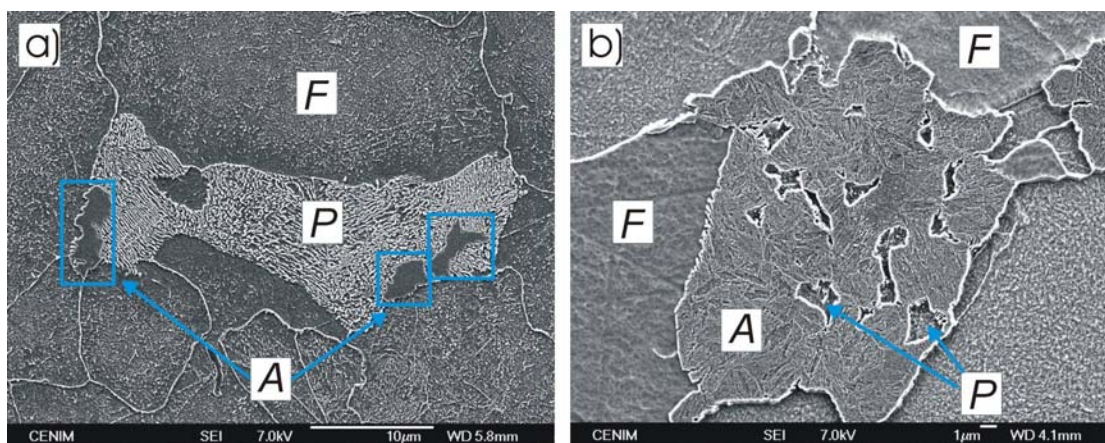


Figura 4.5.- Evolución de la disolución de la perlita durante su transformación en austenita en un calentamiento a 5K/s. a) $T_\gamma \approx Ac_1$ (nucleación de la austenita) y b) $T_\gamma \approx Ac_p$ (fin de la disolución de la perlita). $F \equiv$ ferrita; $P \equiv$ perlita y $A \equiv$ austenita formada en la austenización que se transforma a martensita en el temple.

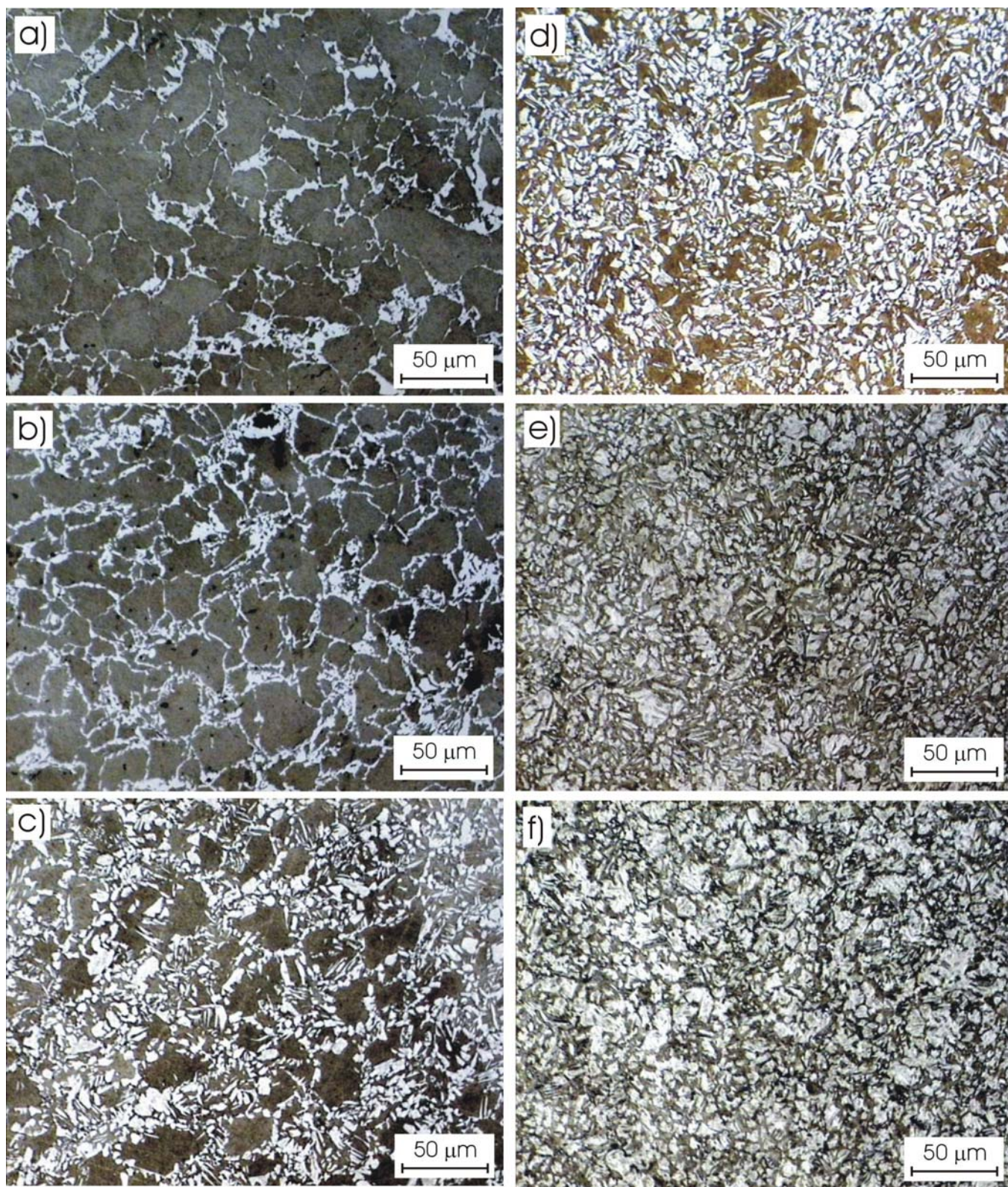


Figura 4.6.- Evolución de la transformación de la ferrita en austenita en un calentamiento a 0.05K/s. a) 1027K; b) 1059K; c) 1107K; d) 1125K; e) 1141K y f) 1165K. (Ataque con reactivo Lepera. Martensita (\equiv Austenita) en blanco y ferrita en marrón)

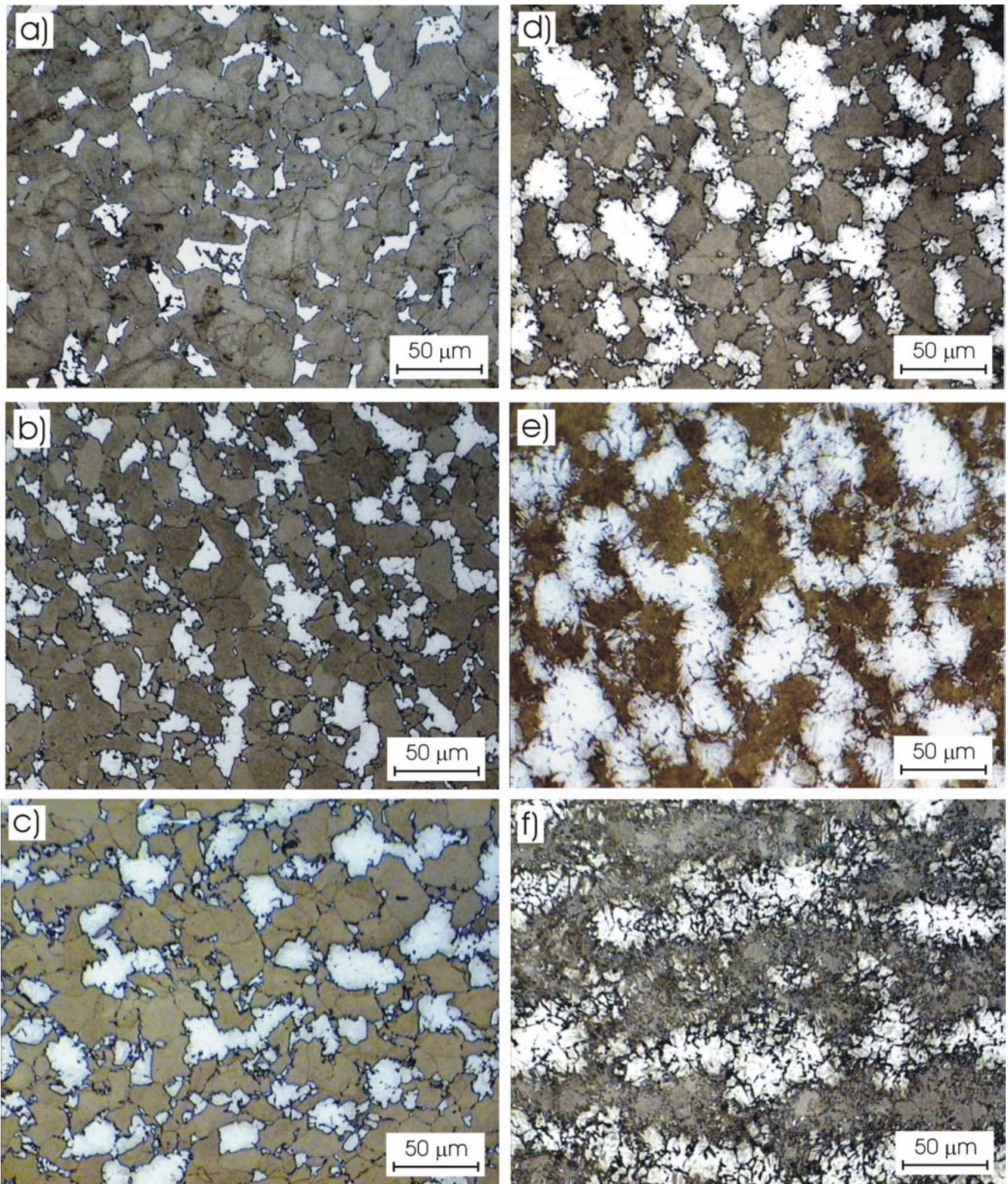


Figura 4.7.- Evolución de la transformación de la ferrita en austenita en un calentamiento a 5K/s. a) 1032K; b) 1083K; c) 1102K; d) 1120K; e) 1135K y f) 1154K. (Ataque con reactivo Lepera. Martensita (\equiv Austenita) en blanco y ferrita en marrón)

En el estudio metalográfico realizado en este trabajo se ha comprobado que, para temperaturas próximas a la temperatura A_{c3} , el reactivo *Lepera* deja de ser eficaz. Esto es debido probablemente a que este reactivo ataca muy bien la austenita rica en carbono, pero, por el contrario ataca mal la austenita pobre en este elemento. En un acero bajo en carbono como el estudiado, cuando el sistema se encuentra próximo a la temperatura A_{c3} , la concentración promedio de carbono en la austenita es muy baja y el ataque citado no es suficientemente revelador. En la **Figura 4.7f**, se pueden observar regiones blancas (martensita) y otras regiones de un color gris (que ya no es marrón), lo que no deja claro si es ferrita o martensita. En estos casos, las muestras se han atacado con *Nital* al 2%, obteniéndose mejores resultados que con el reactivo *Lepera*, para revelar la martensita (\equiv Austenita) formada.

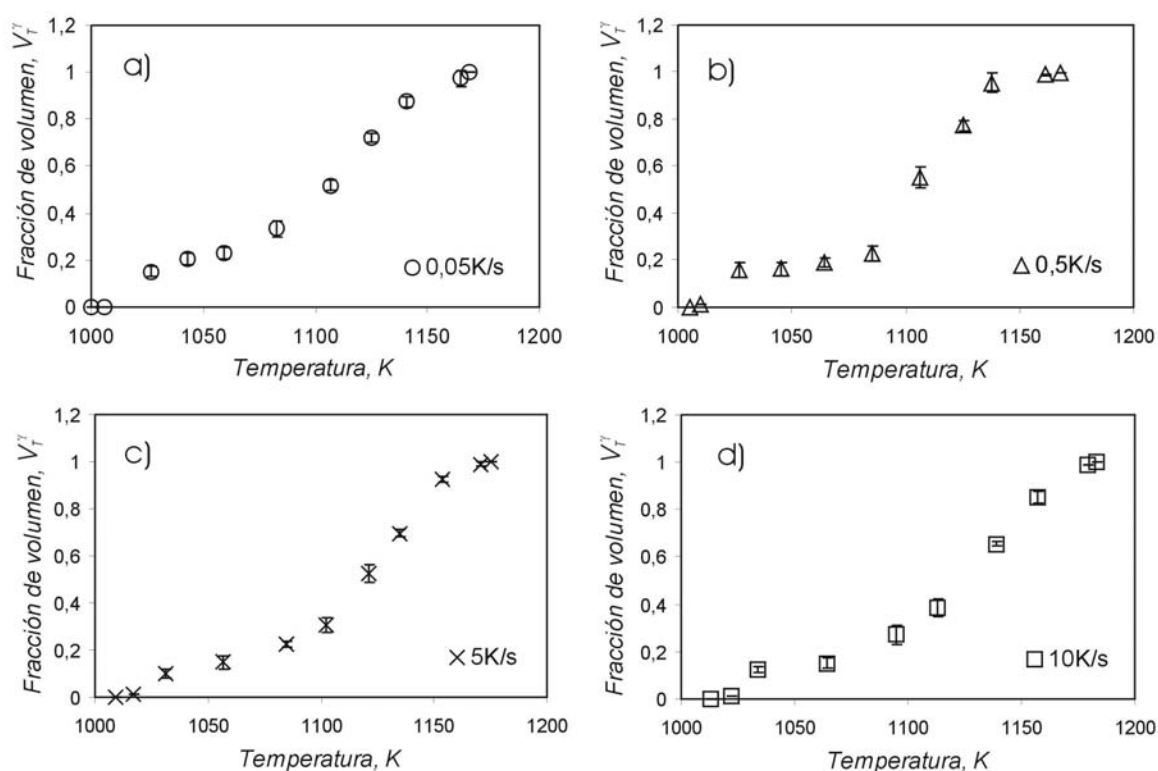


Figura 4.8.- Evolución de la fracción de volumen de austenita contabilizada a partir de las muestras medidas metalográficamente (apartado 2.1.6.1.2.), para las cuatro velocidades de calentamiento estudiadas: a) 0.05K/s; b) 0.5K/s; c) 5K/s; y d) 10K/s.

En la **Figura 4.8**, se representa la evolución de la fracción de volumen de austenita medida metalográficamente para las cuatro velocidades de calentamiento estudiadas. Se observan dos etapas de crecimiento diferenciadas que coinciden con las dos transformaciones que

tienen lugar durante la formación de la austenita. En una etapa inicial, la fracción de volumen de austenita aumenta rápidamente; este tramo ocupa aproximadamente los primeros 20 grados de la transformación y coincide con la rápida disolución de la perlita (pico inicial en la curva dilatométrica, **Figura 4.8**). Posteriormente, en una segunda etapa, la ferrita se transformaría formando austenita y las curvas muestran una ralentización inicial en el ritmo de formación de austenita que, progresivamente, vuelve a aumentar hasta cerca de la temperatura A_{c3} , momento en el que vuelve a disminuir paulatinamente hasta el final de la transformación (pinzamiento fuerte entre las intercaras de los núcleos de austenita).

4.1.1.4. Comparación de la dilatometría frente a la metalografía cuantitativa como técnica para medir la fracción de volumen de austenita formada

Hasta el momento se ha determinado la evolución de la fracción de volumen transformada mediante la utilización de dos métodos distintos; un método basado en el análisis de las curvas dilatométricas, y otro método que mide, directamente sobre las probetas ensayadas con interrupción de la austenización por temple, la fracción de volumen de austenita formada. El método dilatométrico es un método de medida indirecto; sin embargo, en el estudio metalográfico se mide directamente la fracción de volumen real de austenita a cada temperatura y, como consecuencia, se espera que este método dé valores más precisos. En la **Figura 4.9**, se comparan ambos métodos y puede concluirse que el método dilatométrico proporciona una aproximación satisfactoria al metalográfico.

En la **Figura 4.10** se ha representado el cuadrado del coeficiente de correlación; parámetro estadístico que da una medida del grado de similitud de los dos conjuntos de datos obtenidos por el método dilatométrico y metalográfico para la fracción de volumen de austenita formada. Como se dijo anteriormente, se comprueba que los valores obtenidos a partir de las curvas dilatométricas presentan un elevado grado de acuerdo ($R^2 = 0.989$) con los datos medidos utilizando el método de metalografía cuantitativa.

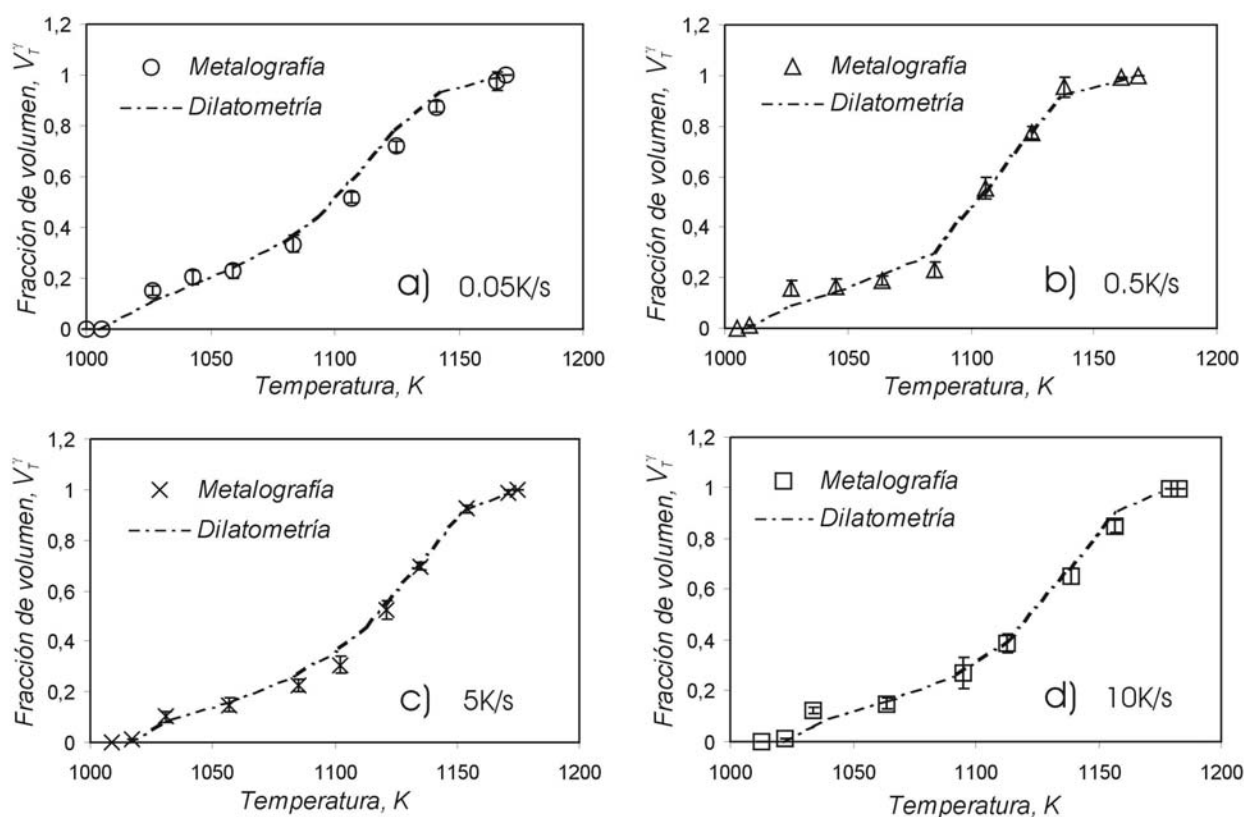


Figura 4.9.- Evolución de la fracción de volumen de austenita. Comparación de los resultados metalográficos (puntos) y dilatométricos (curva discontinua) para las cuatro velocidades de calentamiento estudiadas; a) 0.05K/s; b) 0.5K/s; c) 5K/s; y d) 10K/s.

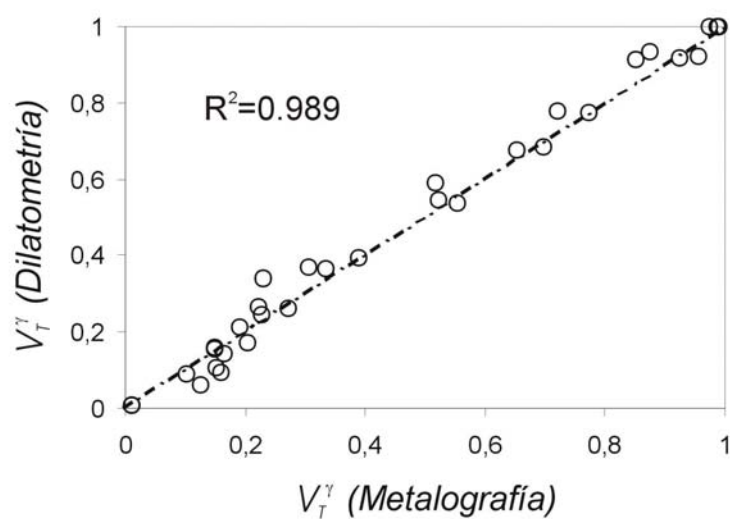


Figura 4.10.- Cuadrado del coeficiente de correlación lineal entre los valores de fracción de volumen medidos dilatométricamente y los medidos metalográficamente.

4.1.2. VALIDACIÓN DEL MODELO

Una vez determinada experimentalmente la evolución de la fracción de volumen de austenita con la temperatura y la velocidad de calentamiento, se está en disposición de validar el modelo teórico propuesto en este estudio, el cual ha sido presentado en el *apartado 3.1.* del capítulo anterior.

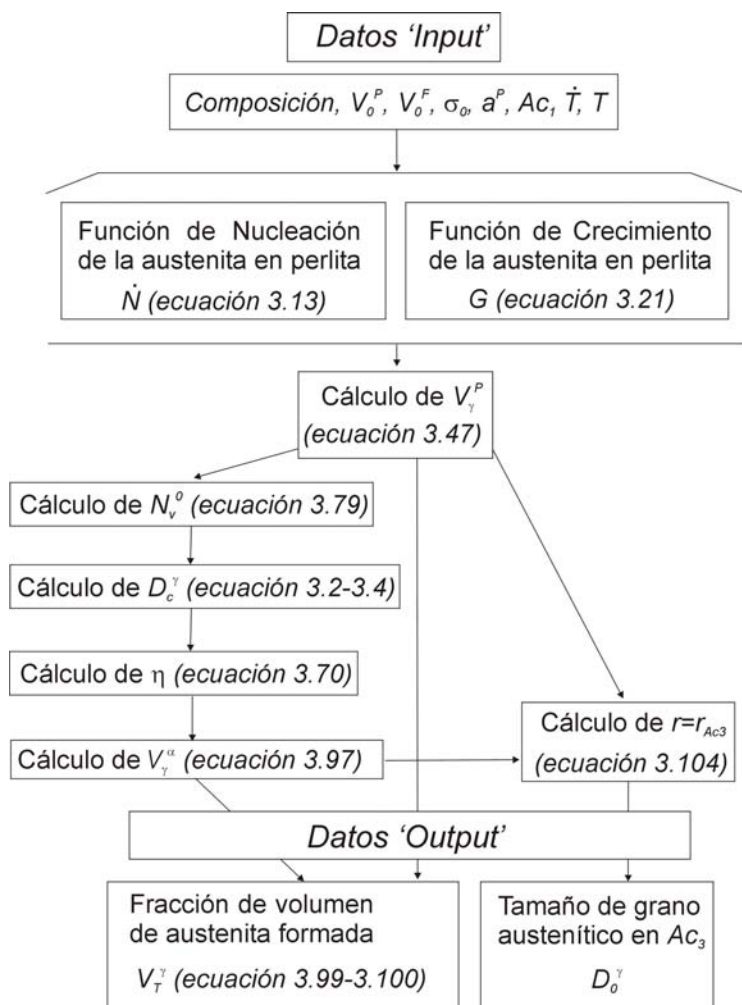


Figura 4.11.- Diagrama de flujo del programa informático desarrollado para determinar la fracción de volumen de austenita formada a cada temperatura y velocidad de calentamiento.

En la **Figura 4.11** se repite el diagrama de flujo del modelo de austenización expuesto en el *apartado 3.1* de este trabajo. Este diagrama es un esquema simplificado del programa informático (escrito en código Fortran) desarrollado para calcular la fracción de volumen de austenita formada (V_T^γ) durante el calentamiento continuo. Como datos 'input' del modelo,

se introduce la composición del acero, la morfología de la perlita presente en la microestructura inicial (σ_0 , a^P), las fracciones de volumen iniciales de perlita y ferrita presentes en la microestructura inicial (V_o^P , V_o^F), la velocidad de calentamiento (\dot{T}), la temperatura Ac_1 y la temperatura alcanzada en el ciclo térmico dentro del campo bifásico ($\alpha+\gamma$), $T_i^{\alpha+\gamma}$. En la **Tabla 4.2**, se resumen los parámetros utilizados como ‘input’ del modelo.

Tabla 4.2.- Parámetros utilizados como ‘input’ del modelo para determinar la evolución de la fracción de volumen de austenita formada

Parámetro	Valor
Composición	Tabla 1.6
V_o^P	0.128
V_o^F	0.872
σ_0 , μm	0.146
a^P , μm	1.03
Ac_1 , K	ecuación 3.7
\dot{T} , K/s	0.05, 0.5, 5, 10

Conocidos los datos ‘input’ del problema (**Tabla 4.2**) y determinado el valor de las funciones ‘ y_N ’ (ecuación 3.12) e ‘ y_G ’ (ecuación 3.20), las cuales expresan cómo influye la velocidad de calentamiento sobre la activación de los lugares de nucleación así como del crecimiento de los núcleos formados, se puede calcular la evolución de la fracción de volumen de austenita. Las funciones de nucleación y crecimiento de la austenita en el interior de la perlita durante un calentamiento continuo son, para un acero bajo en carbono,

$$\dot{N} = \frac{3.76 \times 10^{-13} \dot{T}^{4/5}}{\left[(a^P)^2 \sigma_0 \right]^p} \exp \left(- \frac{25.38}{(T - Ac_1)} \right) \quad (4.3)$$

$$G = \frac{4.90 \times 10^{-8} \dot{T}^{4/5}}{\sigma_0} \exp \left(- \frac{29.70}{(T - Ac_1)} \right) \quad (4.4)$$

Como se expuso en el **Capítulo 3**, este modelo considera que la transformación de la microestructura inicial se va a producir en dos etapas: una rápida disolución de la perlita que se convierte en austenita y el crecimiento de los núcleos de austenita formados en la

primera etapa, consumiendo la ferrita. Los datos experimentales mostrados anteriormente parecen corroborar esta suposición.

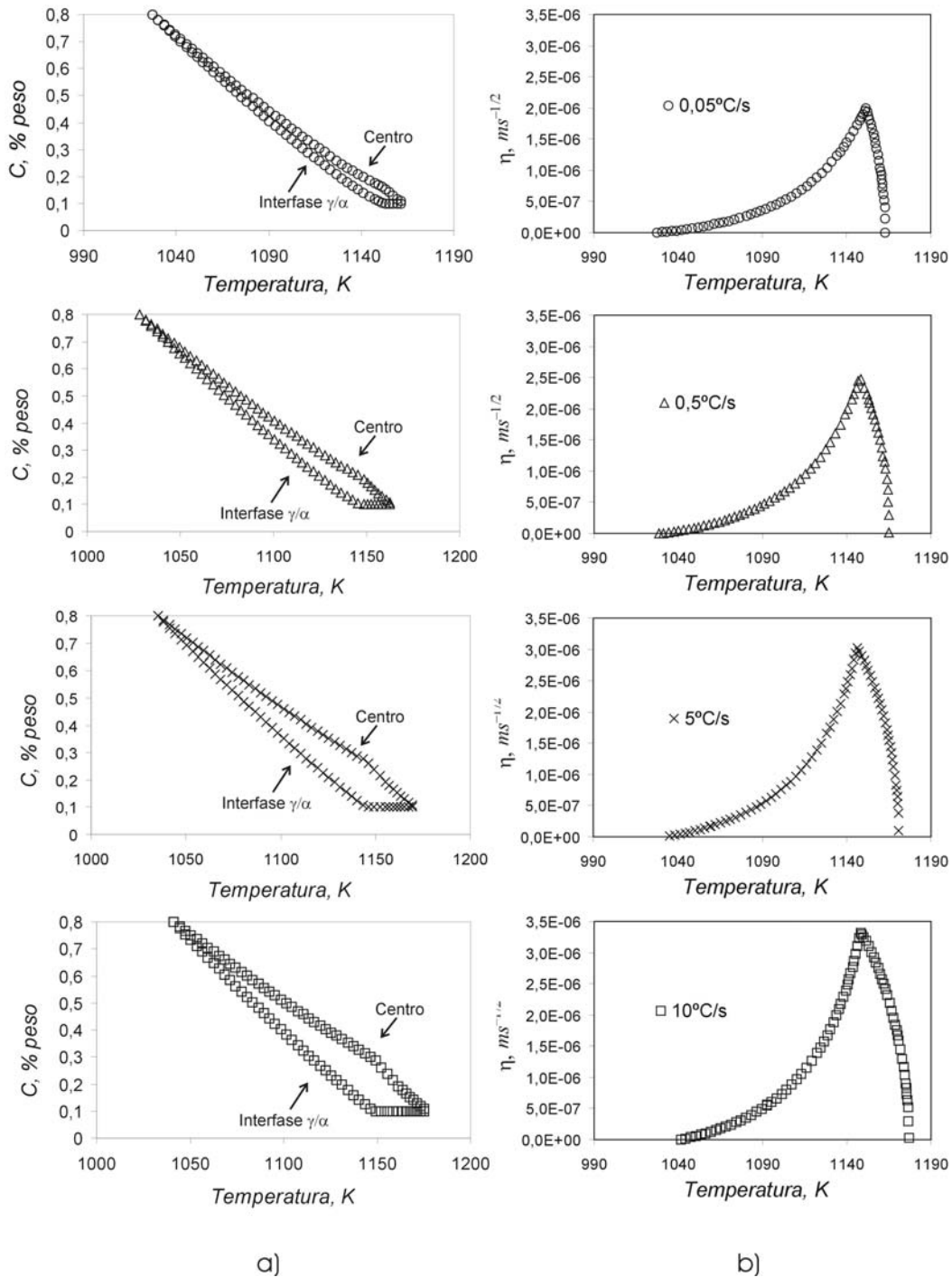
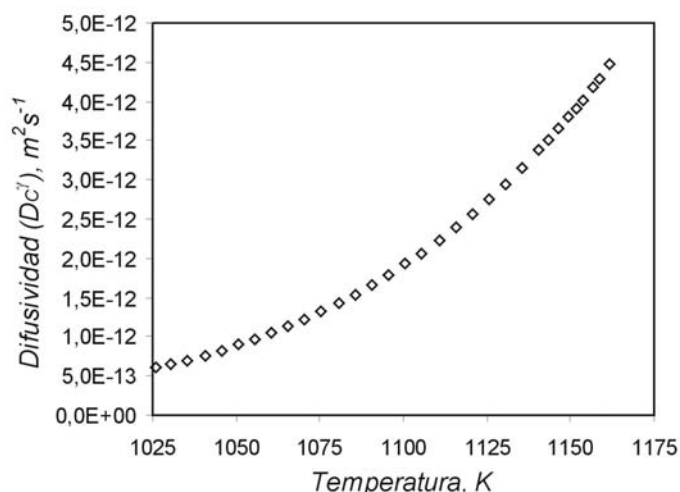


Figura 4.12.- Predicciones teóricas. Transformación de la ferrita en austenita. Se representa la variación de la concentración de carbono con la temperatura en el interior de la austenita durante la transformación, en el centro (C^C) y en la interfase γ/α ($C^{\gamma/\alpha}$), para cada una de las cuatro velocidades de calentamiento estudiadas (a). Asimismo se representa la variación de la constante parabólica de crecimiento en función de la temperatura a cada velocidad de acuerdo con la ecuación 3.70 (b).



4.13.- Difusividad del carbono en la austenita (D_C^γ) en el intervalo de temperatura estudiado.

Una vez que se ha transformado toda la perlita, la microestructura estará formada por ferrita y austenita rica en carbono con un contenido promedio igual a la concentración del punto eutectoide del diagrama de equilibrio Fe-C ($C^{EUT} \approx 0.8\%$). A medida que se produzca la transformación de la ferrita en austenita, la concentración promedio en el interior de la austenita irá disminuyendo progresivamente ya que el carbono difundirá hacia la ferrita. Cuando toda la microestructura sea austenita, la concentración promedio de carbono en esta fase vendrá dada por la composición nominal del acero ($C^N = 0.11\%$). Conocida la concentración promedio en el interior de la austenita (la cual viene dada por el diagrama de equilibrio del acero) y la velocidad de calentamiento utilizada, se puede calcular la evolución de las concentraciones en el centro e intercara de los granos austeníticos durante la transformación. En la **Figura 4.12** se muestra cómo varía con la temperatura la concentración de carbono en el centro de los granos de austenita y en la interfase γ/α durante la transformación de la ferrita en austenita en calentamientos a las cuatro velocidades estudiadas. Asimismo, en esta figura se representa también la variación de la constante de crecimiento parabólico con la temperatura a cada velocidad de calentamiento. Por otro lado, en la **Figura 4.13**, se presenta la evolución de la difusividad del carbono en la austenita (D_C^γ) con la temperatura durante la transformación (ecuación 3.2-3.4).

Por último, para determinar la evolución de la fracción de volumen de austenita formada a partir de la ferrita, se necesita conocer el número de núcleos de austenita formados a partir de la perlita por unidad de volumen inicial de la ferrita (ecuación 3.79). En la **Tabla 4.3** se detallan los valores calculados de este parámetro para cada velocidad de calentamiento.

Tabla 4.3. Número de núcleos de austenita formados por unidad de volumen de ferrita, N_V^0 , durante la disolución de la perlita.

Velocidad, K/s	N_V^0, m^{-3}
0.05	9.805×10^{13}
0.5	9.644×10^{14}
5	9.486×10^{15}
10	1.890×10^{16}

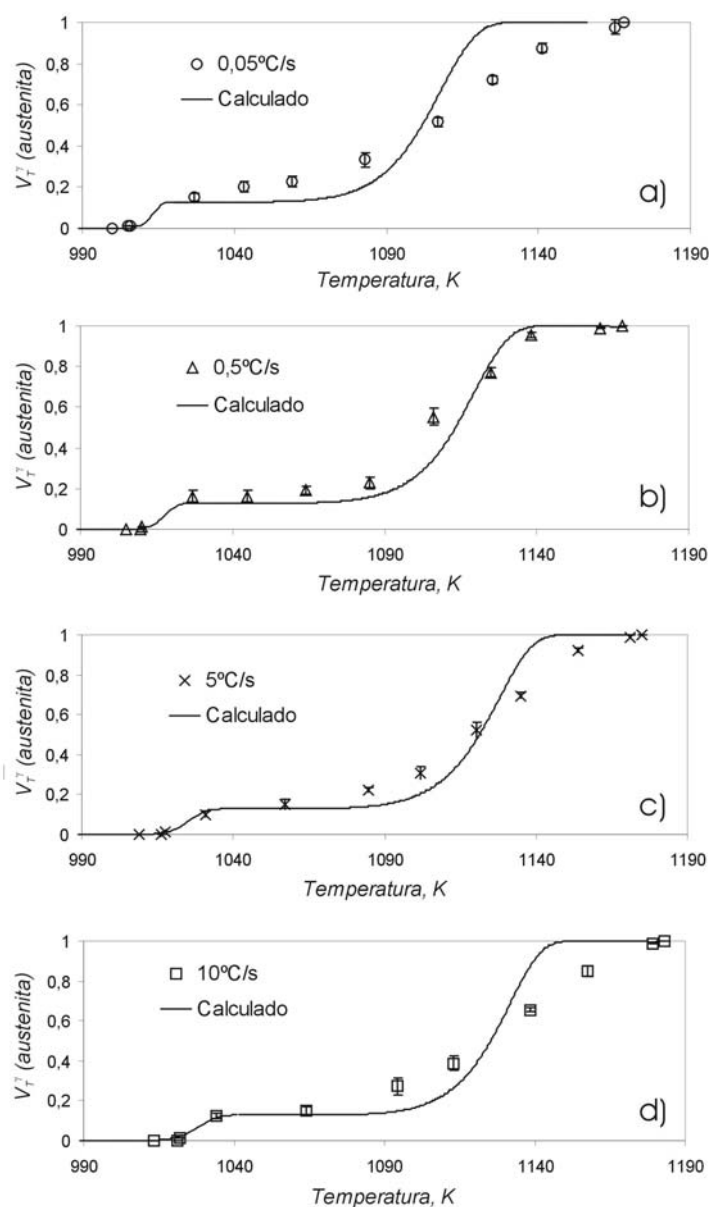


Figura 4.14.- Comparación de los datos experimentales (metalografía, puntos) y teóricos (línea continua) de la evolución de la fracción de volumen de austenita durante un calentamiento a: a) 0.05K/s; b) 0.5K/s; c) 5K/s; y d) 10K/s.

Una vez determinados todos los parámetros que permiten conocer cómo va a evolucionar la fracción de volumen de austenita (output del modelo) (**Tablas 4.2 y 4.3, Figuras 4.12 y 4.13**), se aborda el cálculo en todo el intervalo de temperaturas del bifásico ($\alpha + \gamma$) desde la temperatura A_{c1} hasta la temperatura A_{c3} para cada una de las cuatro velocidades de calentamiento estudiadas (ecuaciones 3.99-3.100). En la **Figura 4.14** se exponen los resultados del modelo propuesto en este trabajo y se comparan con los datos experimentales obtenidos metalográficamente (**Figura 4.8**).

En la **Figura 4.15** se representa el cuadrado del coeficiente de correlación lineal entre los valores experimentales (medidos metalográficamente) y los valores teóricos.

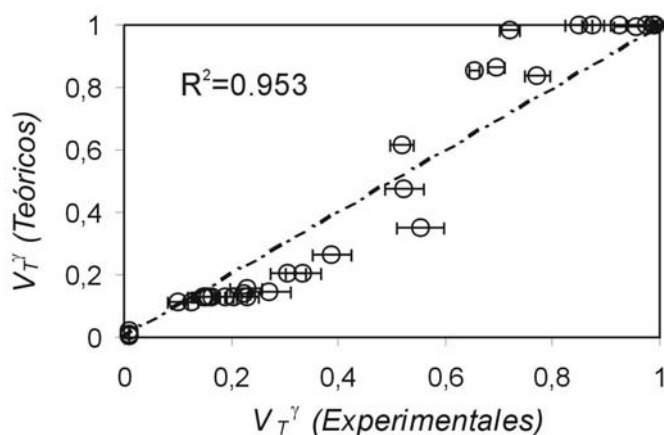


Figura 4.15.- Cuadrado del coeficiente de correlación lineal entre los valores de fracción de volumen de austenita medida metalográficamente y los valores obtenidos teóricamente.

En líneas generales, se observa un excelente acuerdo entre los valores experimentales y los teóricos ($R^2 \approx 0.95$). Para las velocidades de 0.5 y 5K/s, el modelo proporciona mejores predicciones ($R^2 \approx 0.97$) que para 0.05 y 10K/s.

En relación con la velocidad de calentamiento de 10K/s, los resultados del modelo son previsibles y justificables. En efecto, a medida que las condiciones experimentales se alejan de las suposiciones teóricas del modelo, cuyos planteamientos se basan en condiciones de equilibrio termodinámico a cada temperatura de calentamiento y se desprecia la influencia de elementos sustitucionales, se debe producir un nivel de imprecisión cada vez mayor. En este sentido, considerar valores de no-equilibrio, dependientes de la velocidad de calentamiento, haría más complejo y difícil el aparato matemático del modelo, pero acercaría más su planteamiento a la realidad física y permitiría una mejor predicción de la temperatura

de finalización de la transformación. Asimismo, la acumulación de elementos sustitucionales en la interfase γ/α dificultaría la difusión del carbono y, en consecuencia, la movilidad de la interfase disminuiría. Futuros modelos deberían tener en cuenta estas consideraciones. Sin embargo, a pesar de las aproximaciones realizadas, el modelo ha demostrado tener una buena capacidad de predicción, incluso a velocidades tan altas como 10K/s que superan ampliamente las necesidades industriales actuales.

Por otra parte, según lo planteado en el párrafo anterior, cuando se realiza un calentamiento a 0.05K/s, se tendría que obtener una predicción muy buena; o, al menos, igual o mejor que la observada a 0.5K/s. Sin embargo, esto no es así. En la **Figura 4.16** se encuentran algunas respuestas para este hecho. En esta figura se muestra una micrografía electrónica de barrido de la microestructura obtenida cuando se calienta la muestra a 0.05K/s hasta la temperatura A_{c1} y se temple. En ella se observa la formación (sólo a esta velocidad de calentamiento) de núcleos de austenita en las fronteras de grano ferrítico. Sobre este punto, es necesario recordar que en el modelo propuesto en este trabajo, sólo se considera la nucleación que ocurre en el interior de las colonias de perlita y no se estima la posibilidad de formación de nuevos núcleos en la ferrita, sin duda, siempre en cantidades necesariamente pequeñas. Sin embargo y aunque ciertamente en cantidades muy pequeñas, la aparición de estos núcleos en regiones ferríticas altera ligeramente la cinética de la transformación predicha por el modelo, al proporcionar algunos nuevos núcleos en los que pueda crecer la austenita (**Figura 4.14a**).

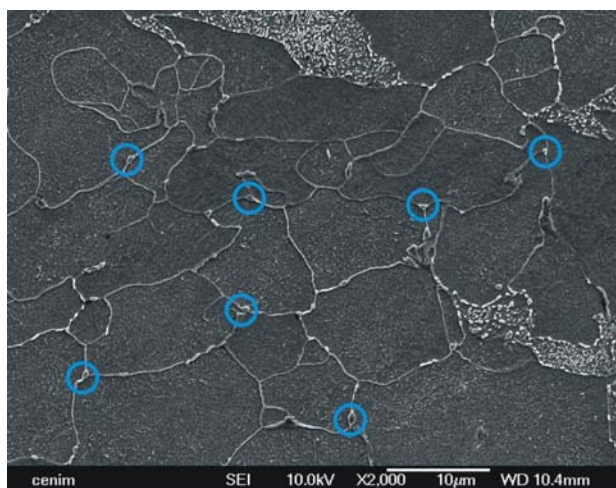


Figura 4.16.- Fotografía electrónica de barrido en la que se muestra la nucleación de austenita en frontera de grano ferrítico durante un calentamiento a 0.05K/s por encima de la temperatura A_{c1} . En círculos azules se resaltan algunos lugares donde se observa la nucleación de la austenita.

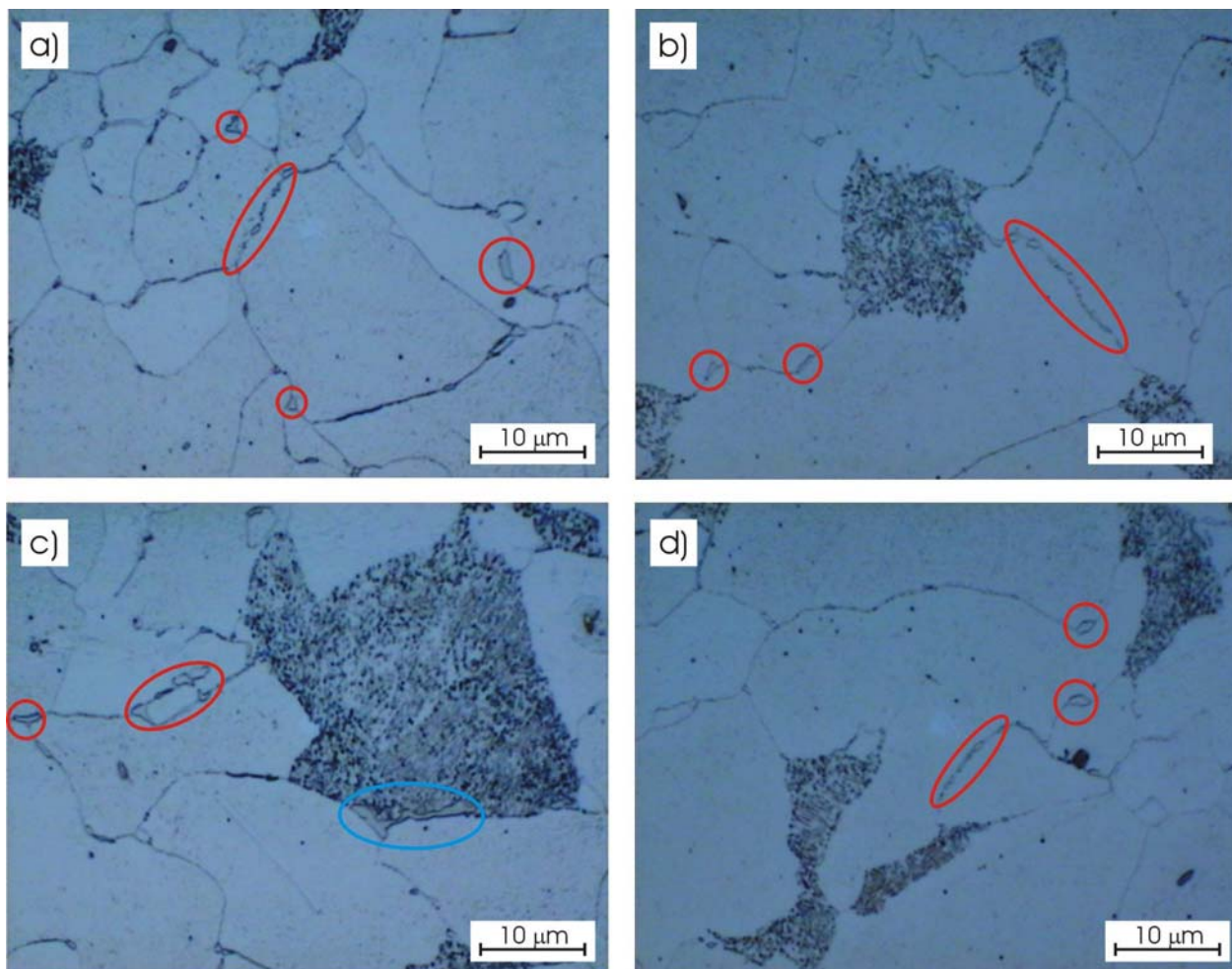


Figura 4.17.- Fotografías ópticas en las que se muestra la nucleación de austenita en frontera de grano ferrítico (señalada en rojo) durante un calentamiento a 0.05K/s por encima de la temperatura Ac_1 . (La nucleación en el interior de la perlita se rodea en azul).

En la **Figura 4.17** se presentan cuatro fotografías ópticas en las que, en círculos rojos, están enmarcados algunos de los núcleos de austenita formados en frontera de grano. En la literatura pueden encontrarse algunas alusiones a este tipo de nucleación, así como los mecanismos que lo posibilitan. Desde un punto de vista termodinámico, la nucleación en las fronteras de grano ferrítico no es favorable (atendiendo al diagrama $Fe-C$) hasta haber alcanzado la temperatura Ac_3 relativa al hierro puro ($\sim 1183K$). Algunos trabajos han asociado la formación de austenita en las fronteras de grano ferrítico a la presencia de partículas de cementita [31, 47]. Sin embargo, otros autores han observado la formación de estos núcleos de austenita sin que existiera, a priori, ninguna partícula de cementita precipitada [53]. Estos autores, basándose en trabajos publicados sobre otras aleaciones,

proponen el fenómeno de Migración de Frontera de Grano Inducida por Difusión (*'Difusión Induced Grain Boundary Migration', 'DIGM'*), para explicar la formación de estos núcleos en fronteras de grano ferrítico. El mecanismo preciso por el cual ocurre el fenómeno de *'DIGM'* todavía no está muy claro, pero parece estar asociado a la migración de dislocaciones de forma local en frontera de grano. La combinación de este fenómeno junto con la acumulación local de manganeso en estas posiciones (cuya segregación se ha observado preferentemente en las fronteras de grano ferrítico) y el flujo de carbono a lo largo de las fronteras de grano ferrítico, crearía las condiciones termodinámicas adecuadas para que se produjera la formación de austenita (**Figura 4.18**).

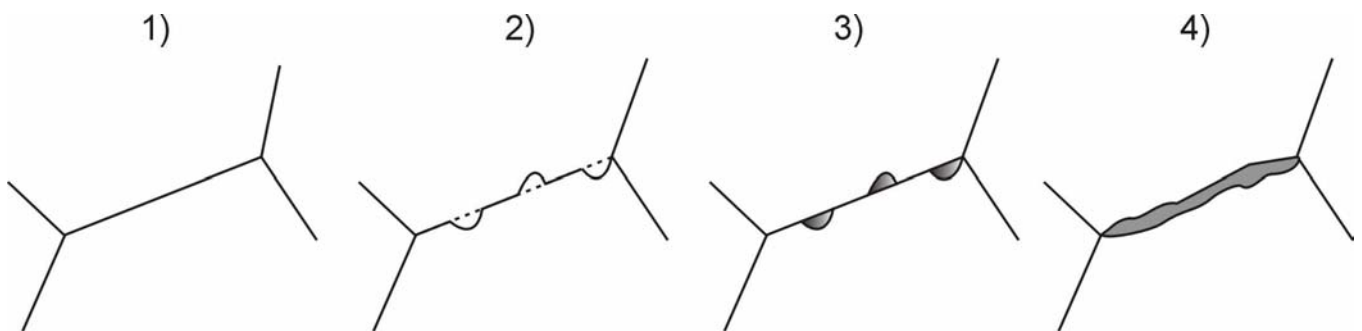


Figura 4.18.- Secuencia esquemática de cómo se produce la formación de austenita en las fronteras de grano ferrítico. 1) Frontera de grano ferrítico; 2) Ocurre el fenómeno de 'DIGM'; 3) Formación de los núcleos de austenita y 4) Crecimiento de los núcleos de forma preferente a lo largo de las fronteras de grano [53].

4.1.3. TAMAÑO DE GRANO EN LA TEMPERATURA Ac_3

El cálculo del tamaño que tendrá el grano austenítico promedio al final de la transformación (matriz completamente austenítica) viene dado por la *ecuación 3.104*. Los resultados se exponen en la **Tabla 4.4**

Tabla 4.4.- Tamaño de grano austenítico (TGA) al final de la transformación (Ac_3)

Velocidad de calentamiento, \dot{T}	TGA (D_0'), μm	TGA (Exp.), μm
0.05	28.6	12.4
0.5	13.0	10.0
5	6.2	9.0
10	5.0	-

De acuerdo con la *ecuación 3.104* es lógico que el tamaño de grano teórico sea menor que el experimental. En efecto, en esa ecuación se considera que cada uno de los núcleos de austenita formados a partir de la perlita va a dar lugar a un grano austenítico en Ac_3 . Por lo tanto, no tiene en cuenta que durante la transformación es bastante probable que núcleos adyacentes roten de tal forma que las fronteras de grano que los delimitan desaparezcan o que granos más pequeños desaparezcan en favor de otros más grandes. De esta forma, dos o más granos existentes inicialmente en Ac_p podrían dar lugar a un solo grano en Ac_3 . Los valores teóricos obtenidos a las velocidades de 5 y 10K/s, e incluso 0.5K/s, parecen razonables. Sin embargo, el valor obtenido a 0.05K/s es elevado. Si se estudia el modelo, la causa debería encontrarse en la función de nucleación (*ecuación 3.13*) que para esta velocidad de calentamiento predice la formación de un número de núcleos inferior al experimental. En efecto, como se ha discutido en la sección anterior, un estudio metalográfico detenido de la microestructura de la muestra calentada y templada desde una temperatura ligeramente por encima de la temperatura Ac_1 muestra la nucleación de austenita en las fronteras de grano ferrítico (**Figura 4.16 y 4.17**). La formación de estos núcleos de austenita representa la existencia de lugares de nucleación que no se están teniendo en cuenta en el modelo. Por lo tanto, durante un calentamiento a 0.05K/s se están promoviendo más lugares de nucleación para la austenita de los considerados por el modelo. Por lo tanto, la *ecuación 3.104* está sobrevalorando sensiblemente el tamaño de grano al final de la transformación debido a que estos lugares de nucleación para la austenita no están siendo considerados.

4.2. Evolución del tamaño de grano austenítico (TGA)

En este segundo apartado, se exponen los resultados en el intervalo de temperaturas comprendido entre A_{c3} y 1523K. En este intervalo de temperaturas los granos austeníticos formados previamente crecerán, aumentando progresivamente de tamaño. Primero se presentan los resultados experimentales relacionados con el tipo de partículas de segunda fase halladas en la matriz austenítica (*apartado 4.2.1.1.*) y los valores de tamaño de grano austenítico (*apartado 4.2.1.2.*); por último, se detallan las predicciones del modelo (*apartado 4.2.2.*) y se discute su grado de validez en comparación con los resultados experimentales obtenidos.

4.2.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.2.1.1. Partículas de segunda fase

Se ha comentado varias veces a lo largo del trabajo que la presencia de partículas de segunda fase precipitadas en la matriz austenítica puede pinzar las fronteras de grano austenítico, impidiendo su movimiento. De acuerdo con la *ecuación 3.118*, este pinzamiento depende del tipo de partícula, de la fracción de volumen que haya precipitada y de su tamaño.

Con el fin de averiguar qué partículas de segunda fase hay precipitadas en la matriz austenítica del acero estudiado en este trabajo, se realizó un calentamiento a 0.05K/s hasta una temperatura ligeramente por encima de A_{c3} seguido de un temple. De acuerdo con la técnica comentada en el *apartado 2.1.3.1.*, se realizaron réplicas de carbono de esta muestra y se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (MET). En la matriz austenítica sólo se detectó la presencia de dos tipos de partículas; carburos de hierro (Fe_3C , cementita) producidas, probablemente, durante el enfriamiento hasta la temperatura ambiente, y carbonitruros de niobio, $Nb(CN)$, cuyo efecto inhibitor del movimiento de las fronteras de grano austenítico es bien conocido [5-12]. En las **Figuras 4.19-4.20** se muestran varias fotografías electrónicas de transmisión de estas partículas, con sus respectivos espectros.

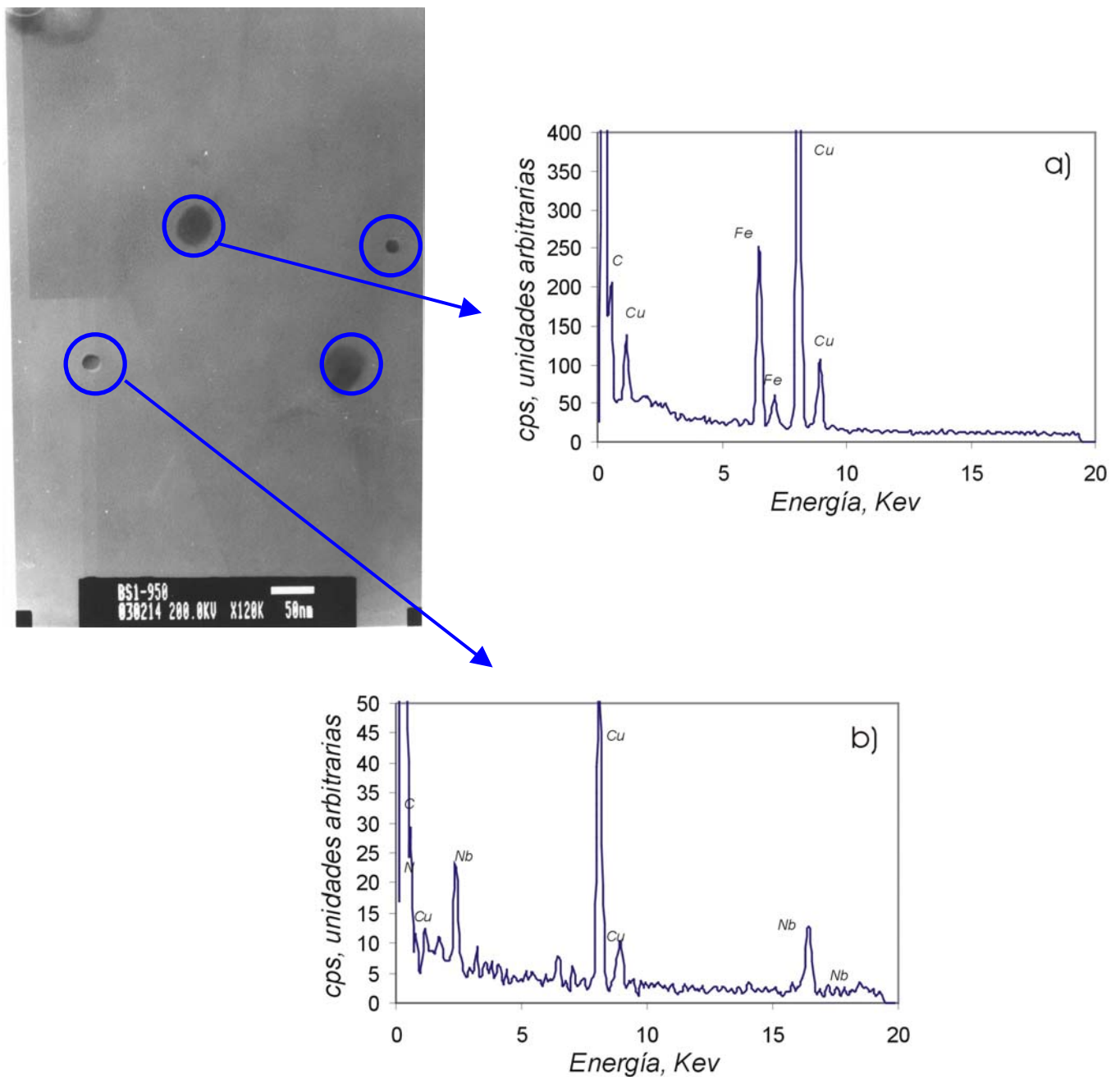


Figura 4.19.- Réplica de carbono. Las dos partículas más pequeñas son carbonitruros de niobio (espectro b)) y las dos más grandes, son carburos de hierro (cementita) (espectro a)). Las flechas indican a qué partícula pertenece el espectro mostrado.

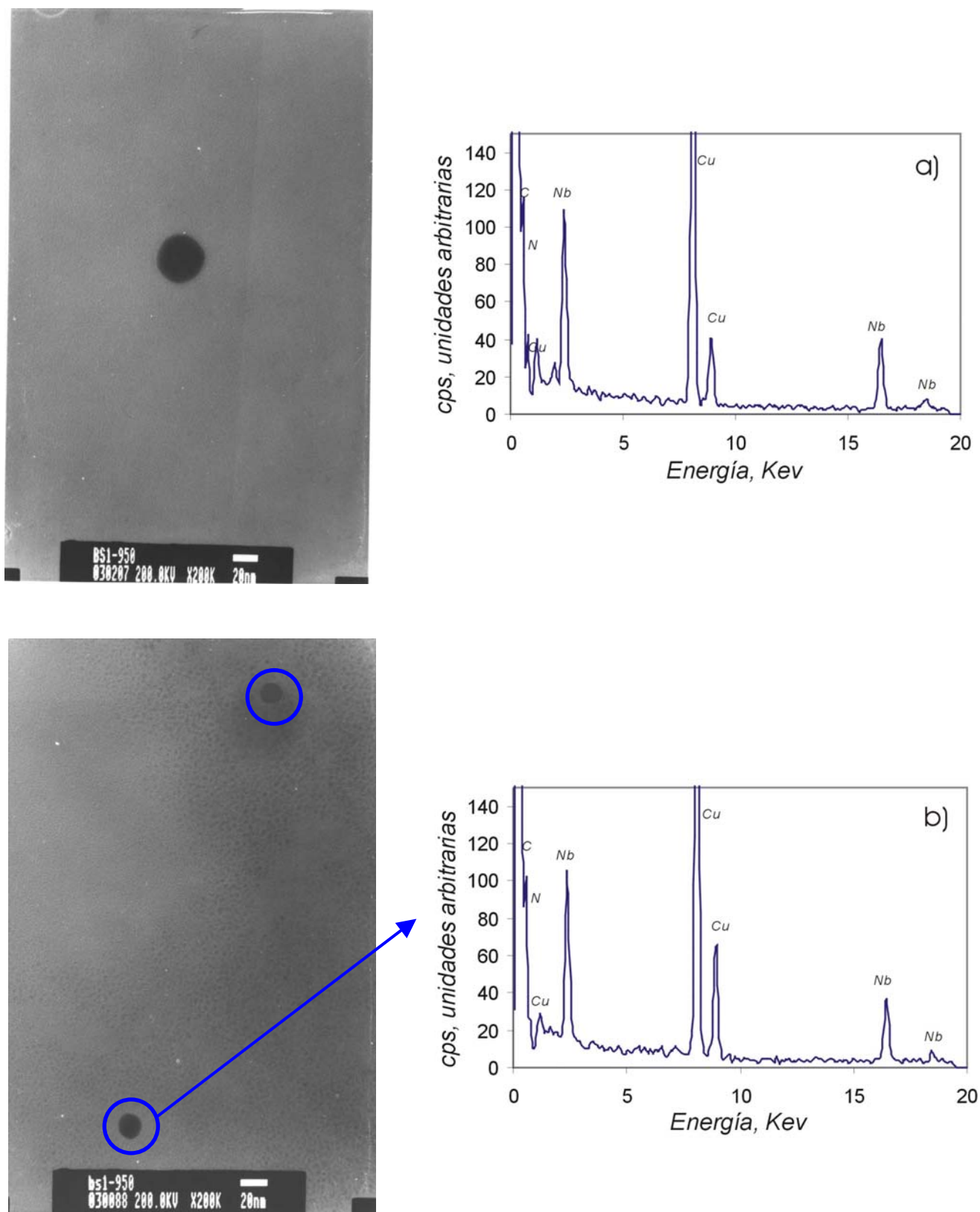


Figura 4.20.- Réplica de carbono. Carbonitruros de niobio precipitados en la matriz austenítica. La flecha indica a qué partícula pertenece el espectro mostrado.

4.2.1.2. Tamaño de grano austenítico (TGA)

De acuerdo con lo expuesto en el apartado 2.1.5.2., se determinó el tamaño de grano austenítico (TGA) a tres velocidades de calentamiento (0.05, 0.5 y 5K/s) en un amplio espectro de temperaturas de austenización (1223-1523K).

Los resultados de TGA en μm obtenidos a partir del estudio metalográfico de las microestructuras se presentan en la **Figura 4.21** en función de la temperatura de austenización.

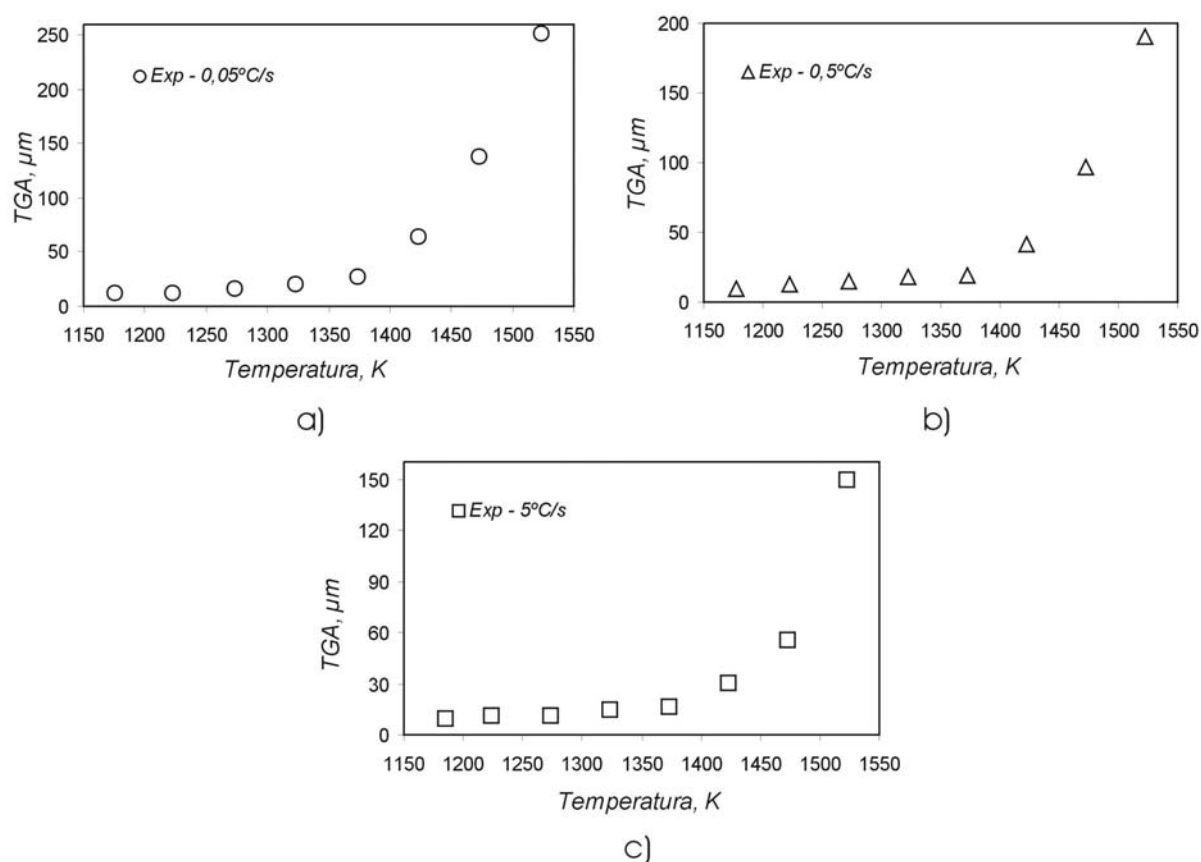


Figura 4.21.- Resultados experimentales de la evolución del tamaño de grano austenítico (TGA) con la temperatura a cada una de las tres velocidades de calentamiento estudiadas: a) 0.05K/s, b) 0.5K/s y c) 5K/s.

Se observa que, para las tres velocidades de calentamiento, existen dos tramos de crecimiento bien diferenciados; el primero de ellos se extiende hasta 1400K aproximadamente y, el segundo, desde esta temperatura hasta los 1523K. Estos dos tramos, indican que, durante la primera etapa apenas hay crecimiento de grano; la presencia

de carbonitruros precipitados en la matriz impide de una manera muy clara el movimiento de las fronteras grano austenítico. En la segunda etapa, casi todos los carbonitruros de niobio se han disueltos y el crecimiento de grano deja de estar inhibido por estas partículas. En la **Figura 4.22** se presentan varias micrografías ópticas donde se observa la evolución del tamaño de grano austenítico durante un calentamiento a 5K/s.

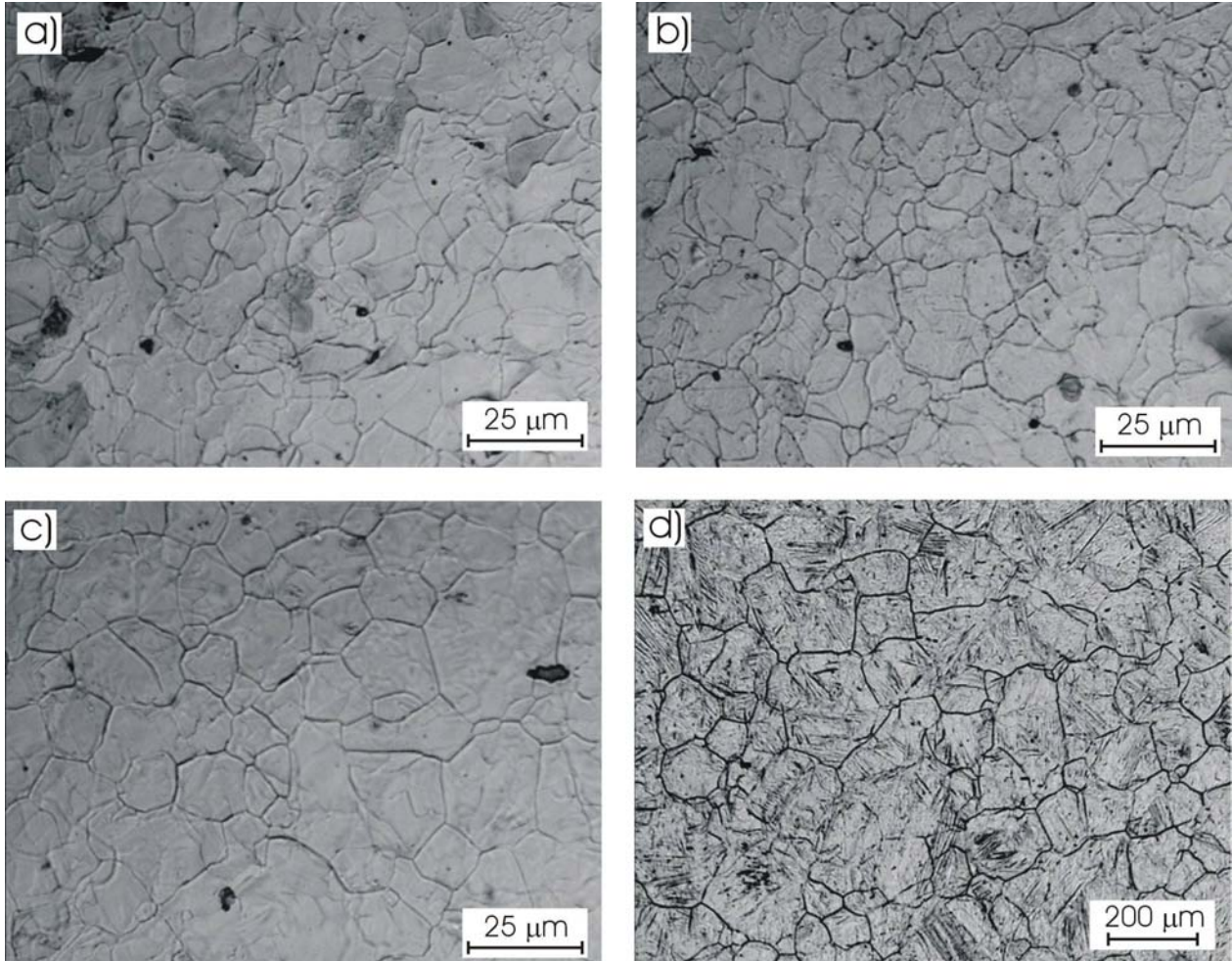


Figura 4.22.- Fotografías ópticas de la microestructura austenítica a distintas temperaturas de austenización: a) 1223K; b) 1323K; c) 1423K; y d) 1523K durante un calentamiento a 5K/s.

4.2.2. VALIDACIÓN DEL MODELO

Una vez determinada la evolución experimental del TGA a distintas velocidades de calentamiento y diferentes temperaturas de austenización, se podrá validar el modelo que ha sido propuesto en este trabajo para predecir el crecimiento de grano austenítico producido durante el calentamiento a temperaturas superiores a A_{c_3} . En la **Figura 4.23** se presenta el diagrama de flujo del modelo de crecimiento de grano austenítico mostrado en el apartado 3.2. Este diagrama es un esquema simplificado del programa informático (escrito en código Fortran) desarrollado para calcular la evolución del tamaño de grano austenítico durante un calentamiento continuo a temperaturas superiores a A_{c_3} .

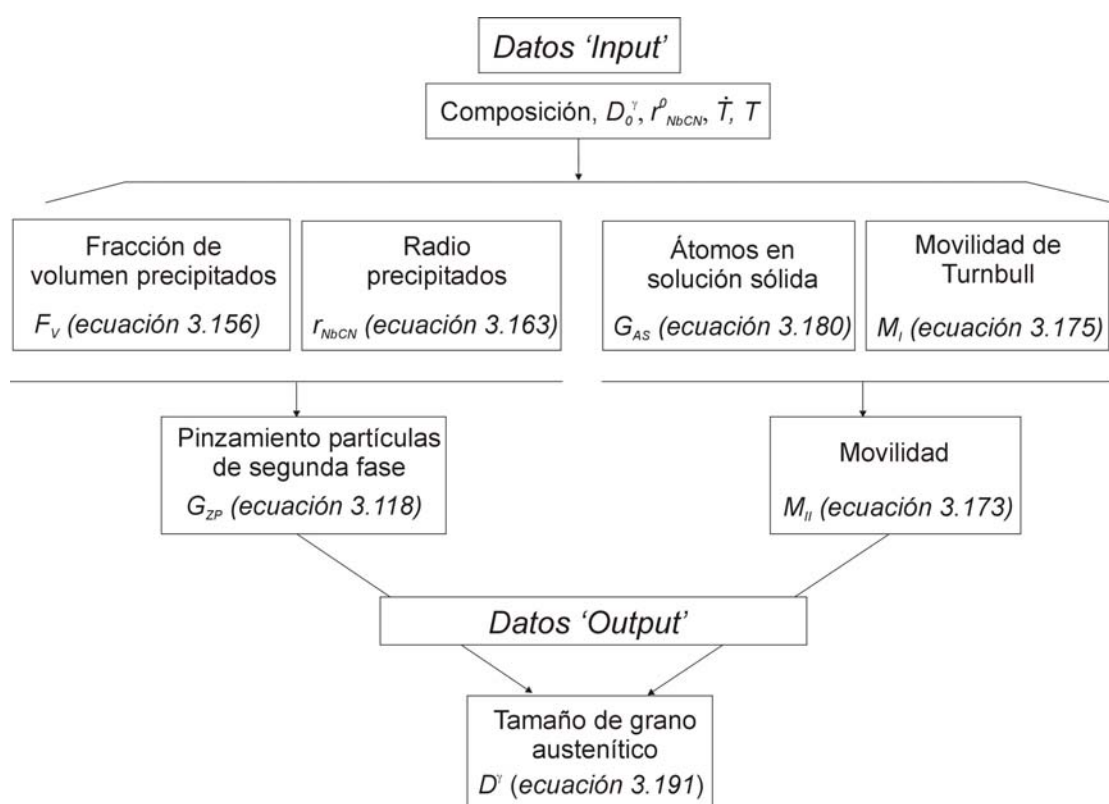


Figura 4.23.- Diagrama de flujo del programa informático desarrollado para determinar la evolución del tamaño de grano austenítico (TGA) para cada temperatura y velocidad de calentamiento. ($D_0^\gamma = 2r$. **Tabla 4.4**)

En la **Tabla 4.5** que se incluye a continuación se presenta el valor de cada uno de los parámetros utilizados para realizar los cálculos del TGA.

Tabla 4.5.- Parámetros utilizados para validar el modelo de crecimiento de grano austenítico en este trabajo.

Parámetro	Valor	Ref.
$D_V^{Nb}, m^2/s$	$0.83 \cdot 10^{-4} \exp(-266500/RT)$	[315, 347]
$D_{FG}^{Nb}, m^2/s$	$10 \cdot D_V^{Nb}$	[343]
$D_{FG}^{Fe}, m^2/s$	$2.0 \cdot 10^{-4} \exp(-171544/RT)$	[183]
A_{Nb}	92.91	
A_C	12.01	
A_N	14.01	
$\text{Log}[Nb]/[C]$	$3.42 - 7900/T$	[323]
$\text{Log}[Nb]/[N]$	$3.70 - 10800/T$	[323]
$\sigma_{NbCN}, J/m^2$	$1.1024 \cdot 10^{-3}(T_s - 0.519T) - 0.3964$	[315]
$\sigma_{FG}^{Fe\gamma}, J/m^2$	$1.3115 - 0.0005T$	[315]
$V_M^{Fe\gamma}, m^3/mol$	$6.688726 \cdot 10^{-6} \exp(7.3097 \cdot 10^{-5}T)$	[356]
$N_V^{Fe\gamma}, atm./mol$	$N_A / V_M^{Fe\gamma}$	
$V_{NbCN}^M, m^3/mol$	$7.2 \cdot 10^{-6}$	
$\rho_{NbCN}, Kg/m^3$	6.5	
$\rho_{Fe}^{\gamma}, Kg/m^3$	$A_{Nb} / V_M^{Fe\gamma}$	
$R, J/mol$	8.31	
δ, m	10^{-9}	[315, 347]
m	1.0	
β	$10 \cdot \sigma_{FG}^{Fe\gamma}$	
r_{NbCN}^0, m	10^{-8}	
D_0^{γ}, m	10^{-5}	
$E_0^{Nb}, J/mol$	25000	[347]
$E_0^{Nb}, J/atm$	$4.151 \cdot 10^{-20}$	[347]
$\dot{T}, K/s$	0.05, 0.5, 5	

En la **Figura 4.24** se representa la evolución de la energía de la frontera de grano austenítico ($\sigma_{FG}^{Fe\gamma}$), la energía de la intercara precipitado/matriz (σ_{NbCN}), el volumen molar de la austenita ($V_M^{Fe\gamma}$) y el número de átomos de hierro en fase austenita por unidad de volumen ($N_V^{Fe\gamma}$) con la temperatura de austenización durante el crecimiento.

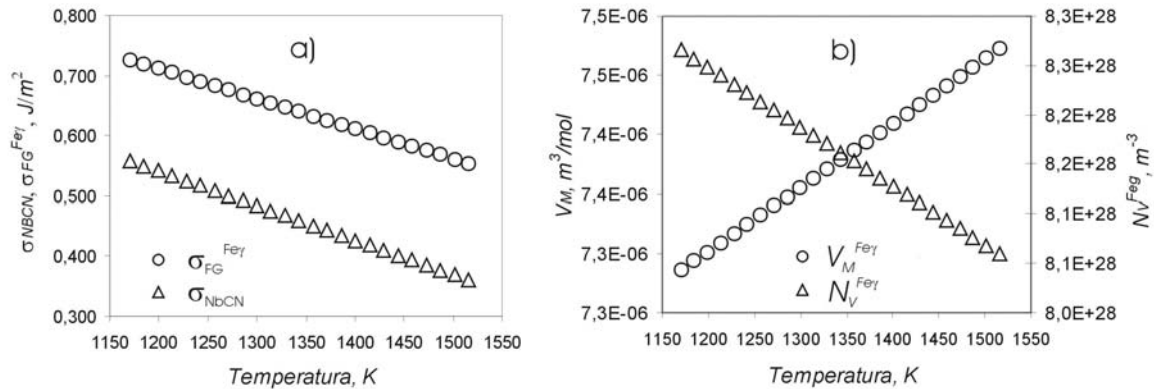


Figura 4.24.- a) Evolución de la energía de la frontera de grano austenítico y la energía de la intercara precipitado/matriz con la temperatura; b) Evolución del volumen molar de la austenita y el número de átomos de hierro en fase austenita por unidad de volumen con la temperatura de austenización.

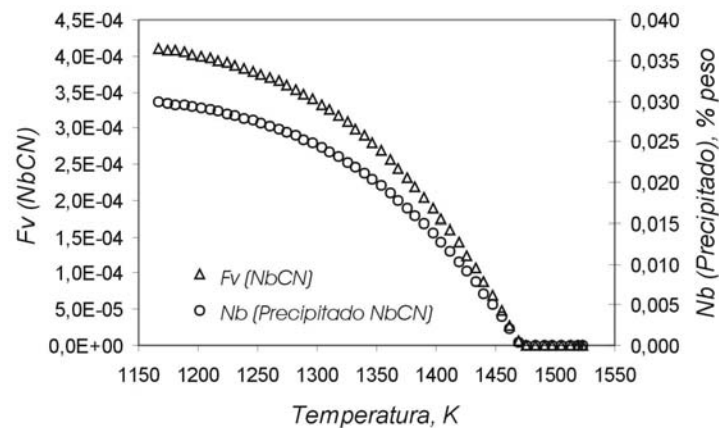


Figura 4.25.-. Evolución de la concentración de niobio precipitado como NbCN en función de la temperatura de austenización; b) Evolución de la fracción de volumen de precipitados (NbCN) en la matriz austenítica en función de la temperatura de austenización.

De acuerdo con el apartado 3.2.3.2.1., se ha calculado la evolución de la fracción de volumen de carbonitruros de niobio precipitados en la matriz como función de la temperatura de austenización (ecuación 3.156). Los resultados se presentan en la **Figura 4.25**. En este

trabajo se supone que, a cada temperatura, la fracción de volumen de estos precipitados presentes en la matriz va a estar determinada por su producto de solubilidad (*ecuación 3.129*). Este parámetro permite calcular las concentraciones de equilibrio en solución sólida de los elementos involucrados en el precipitado en función de la temperatura. Por consiguiente, como estos valores están basados en datos termodinámicos de equilibrio, la fracción de volumen de carbonitruros de niobio calculada a cada temperatura va a ser independiente de la velocidad de calentamiento.

En la **Figura 4.26**, se representa la evolución del tamaño (radio) de los carbonitruros de niobio en función de la temperatura de austenización y de la velocidad de calentamiento de acuerdo con la *ecuación 3.163*. Según lo expuesto en el párrafo anterior, en este modelo se supone que, a cada temperatura, la cantidad de niobio en solución sólida va a ser la misma para las tres velocidades de calentamiento y va a estar determinada únicamente por el producto de solubilidad del precipitado. Como el ritmo de crecimiento de los precipitados depende directamente de la cantidad de niobio en solución sólida y del tiempo, un calentamiento más lento producirá un crecimiento mayor de los precipitados. A través del estudio realizado sobre las partículas de segunda fase precipitadas en la matriz (*apartado 4.2.1.1.*) se ha medido el radio inicial de los carbonitruros de niobio, siendo de 10 nm a la temperatura A_{c_3} .

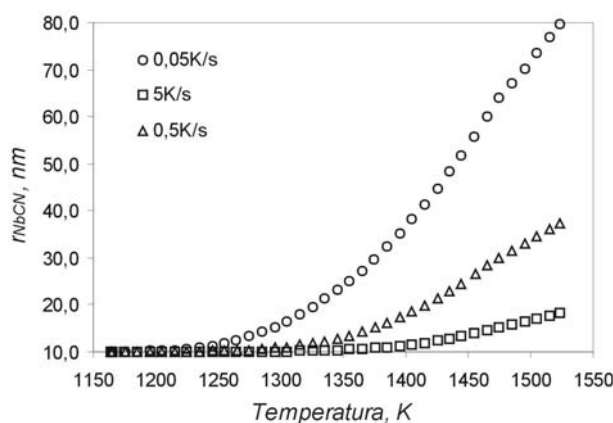


Figura 4.26.- Evolución del radio de los precipitados presentes en la austenita (NbCN) con la velocidad de calentamiento y la temperatura de austenización.

Introduciendo en la *ecuación 3.118* los resultados teóricos aportados por las **Figuras 4.25** y **4.26**, y los datos de la **Tabla 4.5**, se obtiene la variación de la presión de pinzamiento con la temperatura y la velocidad de calentamiento (**Figura 4.27**). De acuerdo con la **Figura 4.26**,

el radio de los precipitados crece más rápidamente a velocidades de calentamiento más bajas; como la presión de pinzamiento es inversamente proporcional a este parámetro, y como se ha considerado en este modelo que la fracción de volumen de precipitados es la misma para todas las velocidades de calentamiento a una misma temperatura (**Figura 4.26**), resulta lógico observar que la presión de pinzamiento disminuya más rápidamente a menores velocidades de calentamiento.

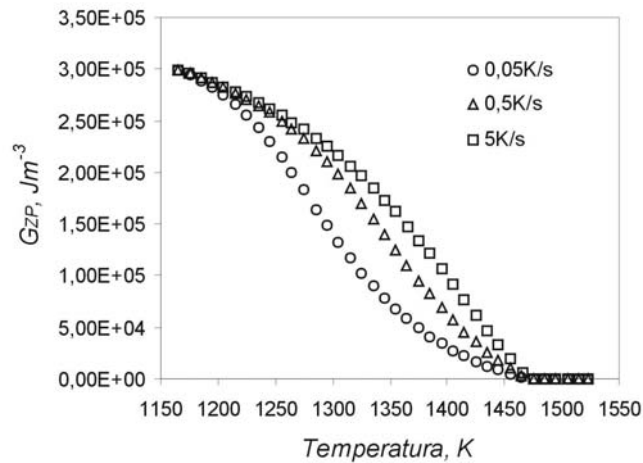


Figura 4.27.- Evolución de la presión de pinzamiento, G_{ZP} , con la velocidad de calentamiento y la temperatura de austenización.

En la **Figura 4.28** se representa la evolución de la movilidad según *Turnbull* [117] (ecuación 3.175) y la movilidad de acuerdo con el modelo de *Cahn* [148] (ecuación 3.173).

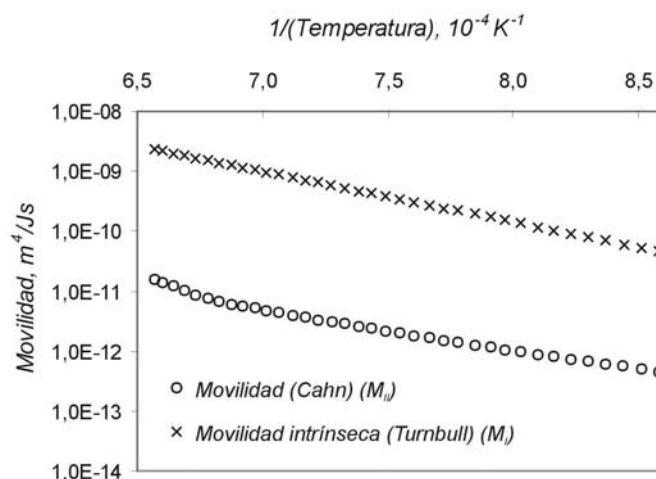


Figura 4.28.- Evolución de la movilidad con la temperatura de austenización. Se representa la movilidad de *Turnbull* y la movilidad de acuerdo con el modelo de *Cahn*.

Si se introducen los resultados de las **Figuras 4.26 y 4.27** y la **Tabla 4.5** en la *ecuación 3.191*, se obtienen los resultados teóricos que se exponen en la **Figura 4.29**. Junto con estos resultados, se presentan los resultados experimentales mostrados previamente en la **Figura 4.21**.

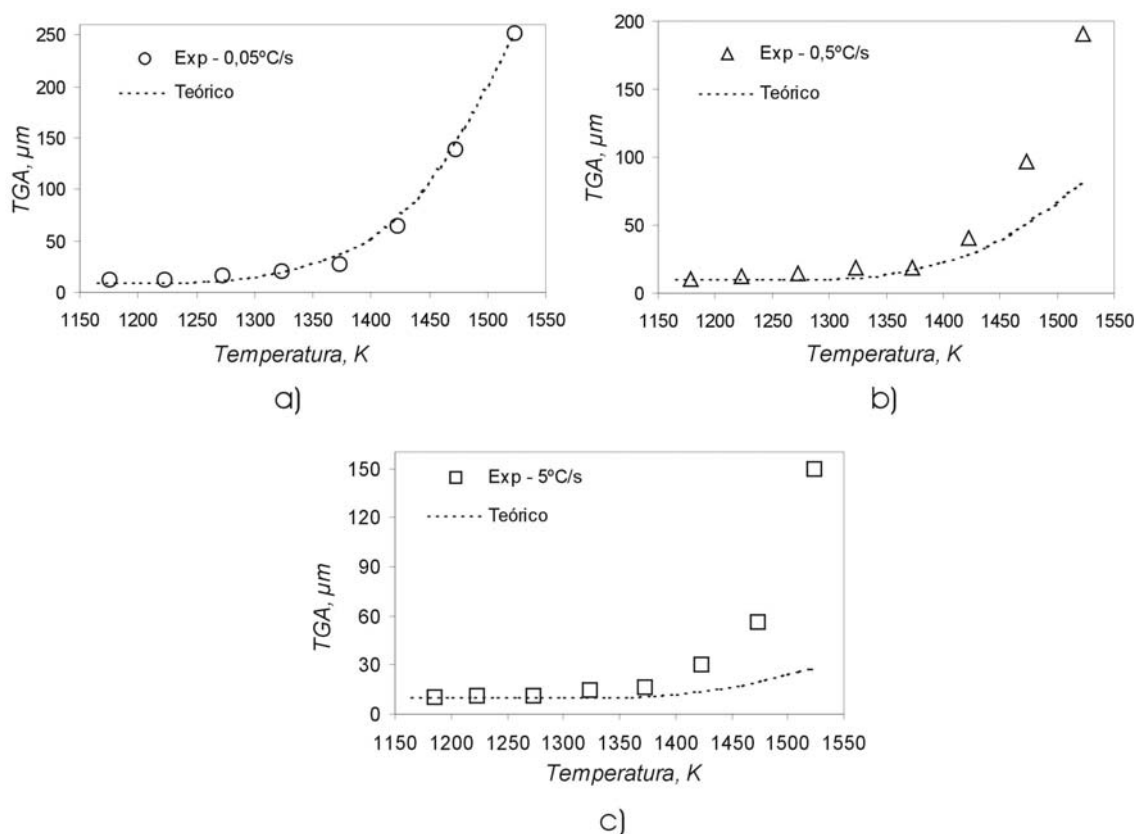


Figura 4.29.- Evolución del tamaño de grano austenítico (TGA) con la temperatura a cada una de las tres velocidades de calentamiento estudiadas. Se comparan los datos teóricos (línea discontinua) y los resultados experimentales (puntos): a) 0.05K/s, b) 0.5K/s y c) 5K/s.

Se observa que las predicciones teóricas sólo se ajustan adecuadamente para la velocidad de 0.05K/s. Para las otras dos velocidades de calentamiento, los resultados teóricos divergen claramente respecto a los experimentales. En relación con las posibles causas que justifican estos resultados, es necesario observar que este modelo predice adecuadamente la evolución del tamaño de grano austenítico en el intervalo de temperaturas a lo largo del cual las partículas de segunda fase (carbonitruros de niobio) precipitadas en la matriz controlan la movilidad de la frontera de grano ($T < 1400\text{K}$). Sin embargo, en el intervalo de temperaturas en el que se ha completado la disolución de los carbonitruros de niobio, el modelo subestima el valor de la movilidad de la frontera de grano que debería ser mayor; y, en consecuencia, subestima el TGA. En el modelo propuesto en este estudio se ha

considerado que, en todo el intervalo de temperaturas y velocidades de calentamiento estudiadas, la movilidad viene determinada por la *ecuación 3.173*, relacionada con el límite de velocidades de migración bajas del modelo de *Cahn*. Sin embargo, parece que esta hipótesis no es válida para velocidades de calentamiento superiores a 0.05K/s.

Si atendemos a lo expuesto en el *apartado 3.2.3.3.*, de acuerdo con el modelo de *Cahn*, para velocidades de migración de las fronteras de grano suficientemente elevadas, su movilidad puede pasar de tener la forma expresada a través de la *ecuación 3.173* en el límite de velocidades de migración bajas, a tener la forma teórica de la movilidad intrínseca de *Turnbull (ecuación 3.175)* para velocidades de migración altas, la cual es característica de los metales puros (**Figura 3.15**). El valor de la movilidad de la frontera de grano austenítico evoluciona de esta forma porque, como se observa en la **Figura 3.14**, la concentración de átomos segregados en las fronteras de grano disminuye con la velocidad de migración de las fronteras. Esta segregación es aproximadamente nula en el límite de velocidades de migración altas. La ecuación general que determina el valor de la movilidad en todo el intervalo de velocidades de migración de las fronteras de grano es la *ecuación 3.174* (línea continua en la **Figura 3.15**).

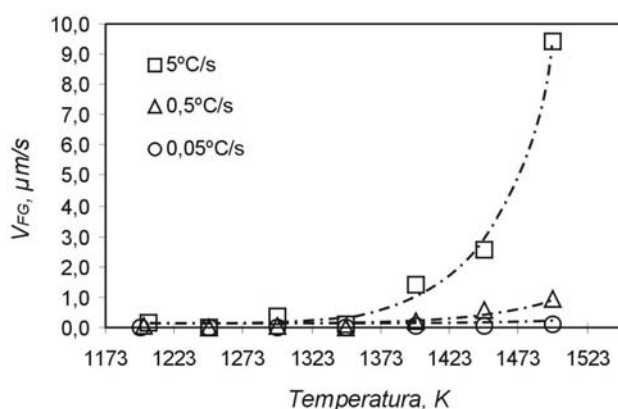


Figura 4.30.- Velocidad de la frontera de grano austenítico, V_{FG} , promediada cada 50K, en función de la velocidad de calentamiento

Con el fin de estudiar cómo evoluciona la velocidad de migración promedio de las fronteras de grano austenítico a cada una de las tres velocidades de calentamiento estudiadas, en la **Figura 4.30** se representa el valor experimental promedio medido cada 50K y calculado a partir de los datos experimentales representados en la **Figura 4.21**. En la **Figura 4.30** se observa que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, la velocidad de migración de las fronteras de grano austenítico también aumenta. En los intervalos de

temperatura entre 1423-1473K y entre 1473-1523K, la velocidad de la frontera de grano promedio durante un calentamiento a 0.5K/s aumenta 10 veces con respecto a la observada calentando a 0.05K/s. En el mismo tramo de temperaturas, la velocidad de la frontera de grano durante un calentamiento a 5K/s es 10 veces mayor que la velocidad durante un calentamiento a 0.5K/s. Por lo tanto, de estos resultados experimentales se puede deducir que, debido a la clara diferencia que presenta el valor de la velocidad de migración promedio de las fronteras de grano entre unas velocidades de calentamiento y otras, puede ser incorrecto considerar que el sistema se comporta como si estuviera en el límite de velocidades bajas (movilidad definida por la *ecuación 3.173*) para las tres velocidades de calentamiento. Si la *ecuación 3.180* no es correcta para todo el intervalo de velocidades de calentamiento estudiado, de acuerdo con el modelo de *Cahn* sería necesario resolver la *ecuación 3.174* para obtener la movilidad de la frontera de grano a cada temperatura y velocidad de migración. Este hecho complicaría extraordinariamente el aparato matemático del modelo. Por ello, en este trabajo se propone una alternativa más sencilla para tener en cuenta el efecto de la velocidad de calentamiento sobre la movilidad de las fronteras de grano. En el modelo de *Cahn*, la interacción entre el soluto en solución sólida y la frontera de grano viene determinada principalmente por la energía de segregación o interacción, E_0 , del elemento en solución sólida (**Figura 3.13**), además de por la difusividad en frontera de grano de este elemento. De acuerdo con esto, el hecho de que la velocidad de migración de las fronteras de grano, y por tanto su movilidad, aumente con la velocidad de calentamiento (**Figura 4.30**), es el resultado directo de que exista una menor energía de interacción soluto/frontera de grano, E_0 . Así, una manera alternativa de tener en cuenta el aumento observado en la movilidad de las fronteras de grano con la velocidad de calentamiento, sin tener que resolver la *ecuación 3.174*, es considerar que la energía de interacción disminuye con la velocidad de calentamiento en la *expresión 3.180*. En este trabajo, se propone la siguiente ecuación para expresar la disminución de la energía, E_0 , con la velocidad de calentamiento,

$$E_0 = 7500\dot{T}^{-5/2} \quad (4.5)$$

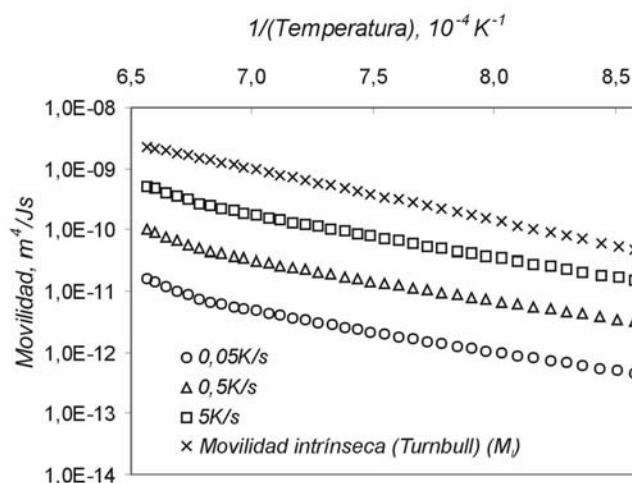


Figura 4.31.- Movilidad con la temperatura y velocidad de calentamiento. En este caso, la energía de segregación del Nb en frontera de grano austenítico es función de la velocidad de calentamiento (ecuación 4.5).

En la **Figura 4.31**, se representa el valor de la movilidad intrínseca de *Turnbull* (M_I , ecuación 3.175) y se compara con la movilidad de la frontera de grano para cada una de las tres velocidades de calentamiento de acuerdo con el modelo de *Cahn* (M_{II} , ecuación 3.192), teniendo en cuenta las modificaciones efectuadas en el valor de E_0 (ecuación 4.5) para cada velocidad de calentamiento. Esta figura pone de manifiesto que la movilidad de las fronteras de grano durante un calentamiento continuo, además de aumentar con la temperatura de calentamiento, también aumenta con la velocidad de calentamiento. Estos resultados son equivalentes a los que se pueden extraer de la teoría de *Cahn*, la cual establece, como se ha discutido más arriba (y en el apartado 3.2.3.3.), que toda variable externa (en este caso la velocidad de calentamiento) que tienda a variar la velocidad de migración de las fronteras de grano, afectará a la movilidad de la frontera de grano de una manera muy importante (**Figura 3.13**). La combinación de las ecuaciones 3.192 y 4.5 describe en este caso de una manera más sencilla pero equivalente toda la base física que soporta la deducción de la ecuación 3.174.

Por último, en la **Figura 4.32**, se exponen los resultados finales después de introducir los nuevos valores de la movilidad (ecuaciones 3.192 y 4.5) para cada una de las tres velocidades de calentamiento (**Figura 4.31**). El acuerdo entre los valores teóricos y los experimentales es muy bueno. Por último, en la **Figura 4.33** se representa el cuadrado del coeficiente de correlación lineal, R^2 , entre los valores experimentales y los valores teóricos del tamaño de grano austenítico.

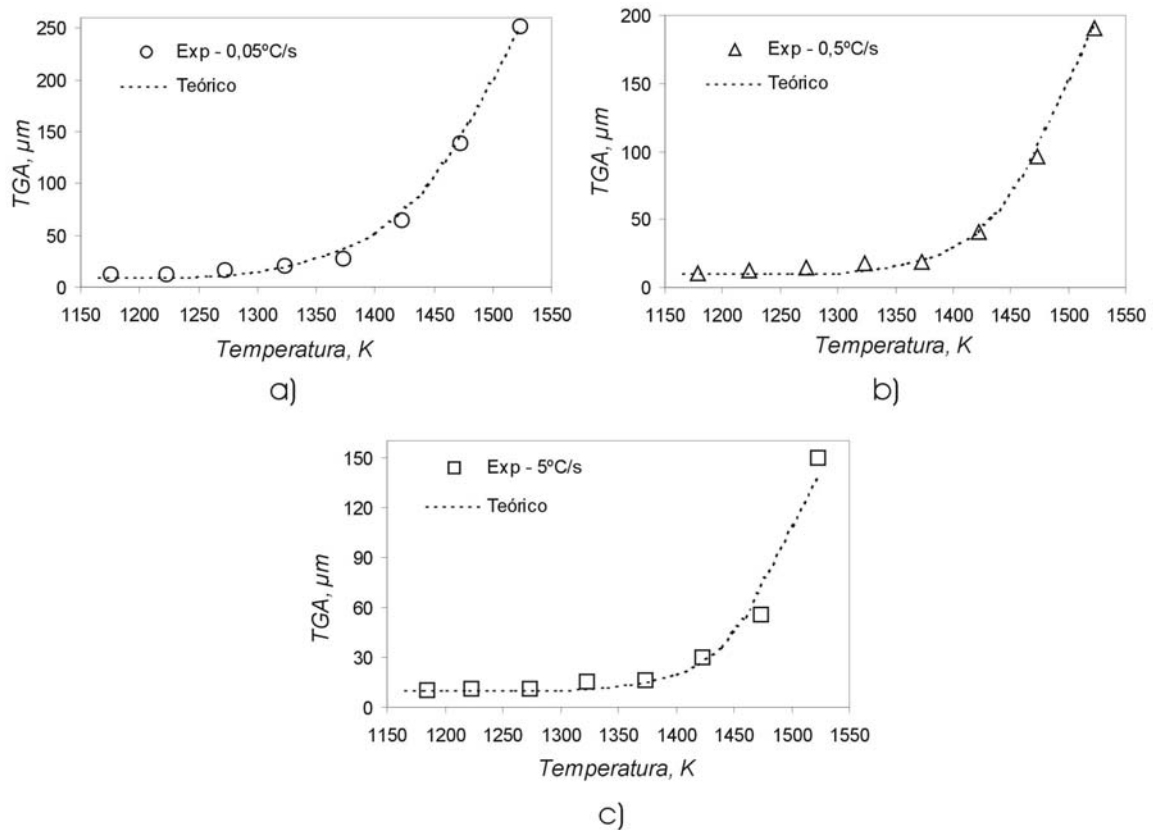


Figura 4.32. Evolución del tamaño de grano austenítico (TGA) con la temperatura a cada una de las tres velocidades de calentamiento. Movilidad corregida para tener en cuenta la influencia de la velocidad de migración de las fronteras sobre la expulsión de átomos de niobio fuera la frontera de grano.

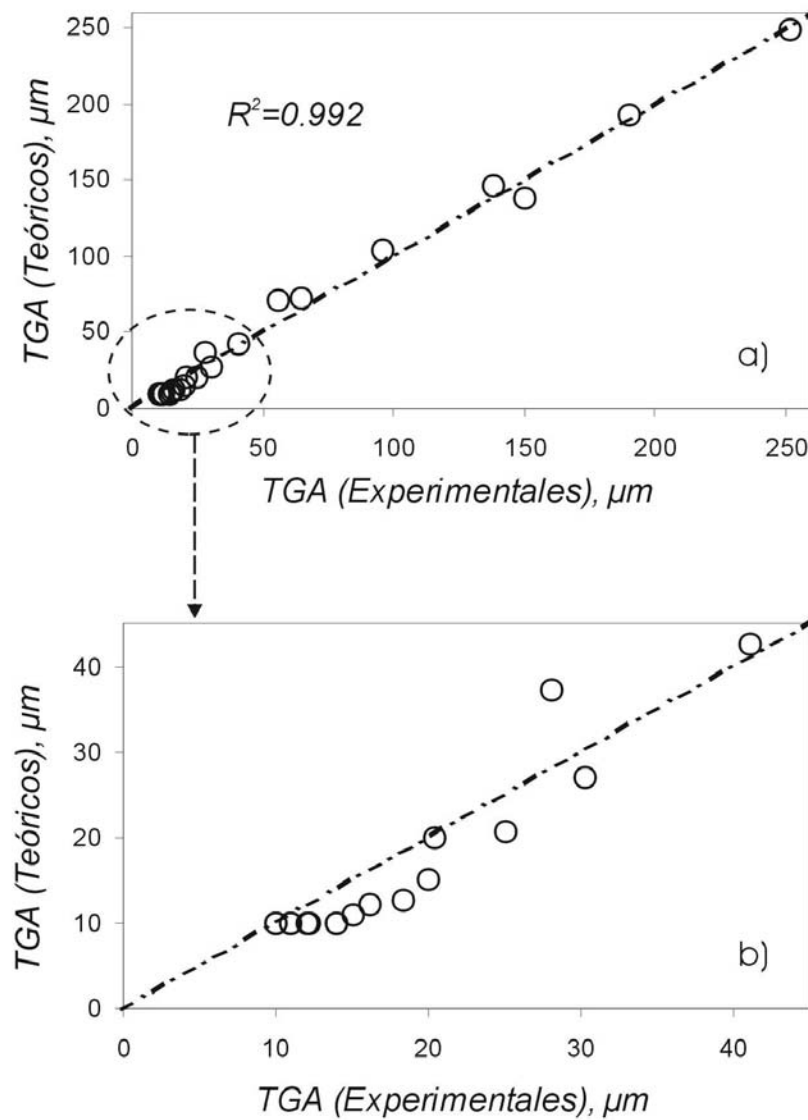


Figura 4.33.- Cuadrado del coeficiente de correlación lineal entre los valores del tamaño de grano austenítico (TGA) medidos experimentalmente y los valores calculados teóricamente. En la figura b) se representan de forma ampliada los valores representados en a) entre 0 y 45 μm .

V. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

El estudio y modelización conjunta de todos los procesos que tienen lugar durante el calentamiento continuo de un acero de bajo carbono, microaleado con niobio y con una microestructura inicial ferrítico-perlítica, constituye la conclusión general más importante de este trabajo de investigación. Este modelo abarca tanto el proceso específico de austenización como el de crecimiento de grano austenítico y de disolución de compuestos intersticiales y representa un avance científico original en la investigación de las transformaciones en estado sólido, con importante aplicación en el desarrollo tecnológico de los procesos termomecánicos de aceros.

El modelo de austenización de una microestructura inicial de ferrita y perlita ha aportado avances en los siguientes aspectos:

- Proposición de dos nuevas funciones de nucleación y crecimiento de la austenita en el interior de la perlita que, además de la influencia de la morfología de la perlita y la temperatura de austenización consideradas por *Roosz et al* [38], tienen en cuenta el efecto de la velocidad calentamiento del ciclo térmico aplicado.
- Deducción de una ecuación general que describe la evolución de la fracción de volumen de austenita formada a partir de la perlita durante un calentamiento continuo.

Esta expresión tiene en cuenta el efecto de la morfología de la perlita, la velocidad de calentamiento y la temperatura de austenización.

- Proposición de nuevas ecuaciones que permiten determinar la evolución del gradiente de concentración de carbono en el interior de la austenita, durante la transformación de la ferrita, en función de la temperatura de austenización y la velocidad de calentamiento.
- Obtención de la constante de crecimiento parabólico de la transformación de ferrita a austenita que determina la cinética de crecimiento de los núcleos de austenita durante esta transformación.
- Deducción de una ecuación general que permite calcular la evolución de la fracción de volumen de austenita formada a partir de una microestructura inicial de ferrita y austenita con de 0.8%C (procedente de la disolución de la perlita) durante un calentamiento continuo en función de la velocidad de calentamiento y la temperatura de austenización.

Por otra parte, las aportaciones científicas más importantes en la realización del modelo de crecimiento de grano austenítico para temperaturas superiores a A_{c_3} , podrían resumirse de la forma siguiente:

- Determinación de las ecuaciones que permiten calcular la evolución de la fracción de volumen de carbonitruros de niobio precipitados en la matriz austenítica en función de la temperatura de calentamiento.
- Obtención de la ecuación que, basada en la teoría de '*Ostwald ripening*', permite calcular la velocidad de engrosamiento de los carbonitruros de niobio durante un calentamiento continuo, en función del contenido en niobio, velocidad de calentamiento y temperatura de calentamiento.
- Modificaciones sobre el modelo de *Cahn* para evaluar la influencia del Nb sobre la movilidad de las fronteras durante el crecimiento de grano austenítico teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento y la temperatura de austenización.
- Deducción de una ecuación general que permite calcular la evolución del tamaño de grano promedio de un acero microaleado con niobio en función de la velocidad de calentamiento, temperatura de austenización y composición del acero. Este modelo lleva implícito el efecto de los procesos de disolución y crecimiento de compuestos intersticiales, lo cual constituye una propuesta totalmente original en este tipo de estudios.

Una vez resaltadas las conclusiones teóricas más importantes y generales de este trabajo, a continuación se exponen de forma abreviada otras conclusiones más específicas. Para mayor claridad, esta exposición se ha dividido en dos partes: el proceso de austenización y el proceso de crecimiento de grano austenítico.

5.1. PROCESO DE AUSTENIZACIÓN

- Tal y como se ha señalado, el desarrollo de un modelo cinético con base termodinámica de las transformaciones de fase que ocurren en el proceso de austenización de un acero microaleado con niobio, con microestructura inicial de ferrita-perlita constituye una de las conclusiones más importantes de este trabajo. Mediante el conocimiento de la teoría de transformaciones de fase en estado sólido se ha propuesto un modelo matemático para calcular la evolución de la fracción de volumen de austenita formada durante un calentamiento continuo. En este modelo se ha tenido en cuenta la influencia de factores tales como la temperatura de austenización, la velocidad de calentamiento, la morfología de la perlita y las fracciones de volumen iniciales de ferrita y perlita.
- Este modelo ha sido validado experimentalmente, encontrándose un elevado grado de acuerdo entre los datos experimentales y los teóricos para velocidades de calentamiento superiores a 0.05K/s. La subestimación del número de lugares de nucleación de austenita cuando se realiza el calentamiento a velocidades iguales o inferiores a 0.05K/s (nucleación en las fronteras de grano ferrítico), da lugar a una predicción de la fracción de volumen de austenita formada al inicio de la transformación de la ferrita ligeramente inferior a la experimental, lo cual influye en el transcurso del resto de la transformación en el campo bifásico.
- En este trabajo se ha desarrollado también un modelo matemático que permite predecir el tamaño de grano austenítico (TGA) alcanzado al finalizar la formación de la austenita (temperatura Ac_3). Para velocidades de calentamiento superiores a 0.05K/s, las predicciones teóricas presentan un buen grado de acuerdo con los resultados experimentales. Para velocidades de calentamiento inferiores a 0.05K/s, la subestimación del número de lugares de nucleación provoca una sobreestimación del TGA .

- Se ha determinado el valor de las temperaturas de transformación Ac_1 y Ac_3 que acotan el campo bifásico ($\alpha+\gamma$) (temperaturas entre las que tiene lugar la formación de austenita) con ayuda de técnicas de dilatometría de alta resolución y un detallado estudio metalográfico de la microestructura en un amplio intervalo de velocidades de calentamiento ($0.05 \leq \dot{T} \leq 10$). Se ha observado un aumento lineal de estas temperaturas con la velocidad de calentamiento. Asimismo, se ha advertido que la temperatura Ac_1 aumenta más rápidamente con la velocidad de calentamiento que la temperatura Ac_3 .
- Se ha observado experimentalmente que durante un calentamiento a 0.05K/s se produce una muy escasa pero apreciable nucleación de austenita en las fronteras de grano ferrítico antes de alcanzar la temperatura Ac_1 . En consecuencia, la austenita nuclea tanto en el interior de la perlita como en las fronteras de grano ferrítico. Este tipo de nucleación no se ha observado a velocidades de calentamiento superiores.
- A velocidades de calentamiento iguales o superiores a 0.5K/s, el proceso de austenización ocurre en las tres siguientes etapas: a) nucleación de la austenita en el interior de los nódulos de perlita; b) rápida disolución de la perlita para formar austenita; y c) crecimiento más lento de los núcleos de austenita formados en el interior de la perlita que consumen la ferrita. No hay nucleación en el interior de la fase ferrita.
- A velocidades de calentamiento por debajo de 0.05K/s, el proceso de austenización ocurre en las siguientes etapas: a) nucleación de austenita en el interior de los nódulos de perlita y, aunque con mucha menor intensidad, también en las fronteras de grano ferrítico, b) crecimiento de los núcleos formados en el interior de la perlita que consumen rápidamente esta fase. Al mismo tiempo, crecimiento de los escasos núcleos formados en los bordes de grano ferrítico que consumen la ferrita, principalmente en la dirección de las fronteras de grano; y c) crecimiento de las partículas de austenita formadas tanto a partir de la perlita como en las fronteras de grano, consumiendo el resto de la ferrita.
- La evolución experimental de la fracción de volumen de austenita se ha determinado utilizando dos métodos diferentes: el basado en el estudio detallado de las curvas dilatométricas de ensayos de calentamiento, y el basado en técnicas de metalografía cuantitativa sobre microestructuras obtenidas en ensayos de calentamiento interrumpidos por temple. Se encontró que el grado de acuerdo entre los resultados obtenidos por ambas

técnicas es muy elevado, comprobándose de esta manera que los resultados obtenidos por dilatometría predicen con fiabilidad la evolución de la fracción de volumen de austenita.

5.2. CRECIMIENTO DE GRANO AUSTENÍTICO

- Tal y como se ha comentado al inicio de este capítulo, en este trabajo de investigación, se ha diseñado también un modelo matemático que permite predecir el proceso de crecimiento de grano austenítico por encima de la temperatura A_{c_3} en función de la composición, la velocidad de calentamiento y la temperatura de austenización. Este modelo tiene en cuenta la influencia de los carbonitruros de niobio sobre el pinzamiento de las fronteras de grano austenítico, basado en la teoría de *Zener*, y la influencia de los átomos de niobio en solución sólida sobre la movilidad de estas fronteras, a través de la teoría de *Cahn* modificada para tener en cuenta la influencia de la velocidad de calentamiento.
- Para detectar la presencia de partículas de segunda fase precipitadas en la matriz austenítica, se realizaron réplicas de carbono para su observación en el microscopio electrónico de transmisión (*MET*). Se encontraron dos tipos de partículas: cementita (carburos de hierro) producidas, probablemente, durante el enfriamiento por temple hasta la temperatura ambiente; y carbonitruros de niobio, $Nb(CN)$, cuyo radio promedio medido fue de aproximadamente 10nm a la temperatura A_{c_3} .
- Un estudio detallado del proceso de crecimiento de grano austenítico durante el calentamiento a temperaturas por encima de A_{c_3} , permitió reconocer dos etapas claramente diferenciadas. Inicialmente, el crecimiento se produce de una manera muy lenta. Esta primera etapa tiene lugar en el intervalo de temperaturas desde A_{c_3} hasta los 1400K aproximadamente y en ella, el *TGA*, apenas aumenta 20 μ m. A partir de los 1400K, se produce un crecimiento rápido del *TGA* cuyo aumento depende de una manera muy acusada de la velocidad de calentamiento ensayada. El lento crecimiento detectado durante la primera etapa se puede asociar a la presencia de los carbonitruros de niobio presentes en la microestructura austenítica. En la segunda etapa, los carbonitruros se han disuelto y el crecimiento de grano está controlado por la presencia de átomos en solución sólida segregados en las fronteras de grano austenítico.

- El modelo de crecimiento de grano presentado predice adecuadamente la influencia que las partículas de segunda fase ($Nb(CN)$) tienen sobre la movilidad de las fronteras de grano austenítico en todo el intervalo de temperaturas y velocidades de calentamiento estudiadas (primera etapa de crecimiento).
- En la segunda etapa del crecimiento de grano austenítico, todos los $Nb(CN)$ se han disuelto. Para considerar la influencia de la velocidad de calentamiento sobre la interacción niobio/frontera de grano y, en consecuencia, sobre la movilidad de la misma, se han modificado las ecuaciones desarrolladas por *Cahn*, las cuales describen la influencia de elementos aleantes en solución sólida sobre la movilidad de las fronteras de grano austenítico. Como consecuencia de estos cambios, se ha podido establecer una expresión general que describe la movilidad de la frontera de grano austenítico en todo el intervalo de velocidades de calentamiento y temperaturas de austenización ensayadas. Esta expresión permite predecir, de una manera muy fiable, el tamaño de grano austenítico en todo el intervalo de velocidades y temperaturas de calentamiento ensayadas.

VI. FUTUROS AVANCES

6. FUTUROS AVANCES

A lo largo de todo trabajo de investigación, durante el camino, surgen ideas y proyectos que se van dejando atrás, principalmente, por falta de tiempo para abordarlos detenidamente. Ciertamente, durante el desarrollo de este trabajo han surgido diversas ideas para complementar alguna de las facetas que se han abordado en el mismo o abarcar otros ámbitos de los problemas estudiados, pero el objetivo marcado era, por si mismo, suficientemente ambicioso y el tiempo limitado. Tal vez, todos estos temas puedan ser estudiados con posterioridad a este trabajo de tesis. Si constituyeran en un futuro nuevas líneas de investigación o, quizás, nuevas tesis doctorales, la importancia científica y tecnológica de este trabajo se vería ampliamente contrastada y el esfuerzo realizado tendría, así, una excelente compensación.

En este capítulo final se pretenden enumerar brevemente algunos de los temas e ideas sugeridos a lo largo de este trabajo de investigación.

- Estudio y modelización del proceso de austenización durante un ciclo térmico que combine calentamiento continuo y mantenimiento isotérmico. Buscar ecuaciones generales de no equilibrio que tengan en cuenta ambas transformaciones de forma continua e, incluso, alternada

- Estudio del proceso de nucleación restringido de la austenita en ferrita para distintas velocidades de calentamiento, utilizando microscopía electrónica de barrido y transmisión. Aclarar las causas físicas que determinan que haya nucleación en los bordes de grano ferrítico por debajo de la temperatura A_{c_3} .
- Estudio y modelización del proceso de austenización cuando la microestructura inicial está formada por ferrita, perlita y partículas de cementita precipitadas en las fronteras de grano o en la matriz ferrítica.
- Validación del modelo de austenización en aceros de contenido medio de carbono con mayor fracción de volumen inicial de perlita que la considerada en este trabajo.
- Recientemente, el grupo de investigación al que pertenezco ha publicado diversos trabajos relacionados con las redes neuronales como herramienta adecuada para predecir las transformaciones de fase de estado sólido en aceros. Se tiene el propósito de realizar una red neuronal que sea capaz de predecir la fracción de volumen de austenita formada en función de los parámetros morfológicos de la microestructura inicial (espaciado interlamilar, borde de colonia de perlita y tamaño de grano ferrítico) la velocidad de calentamiento, la temperatura de austenización y el tiempo de mantenimiento isotérmico.
- Ampliación del modelo de crecimiento de grano austenítico en aceros aleados con otro tipo de microaleates como el titanio y el vanadio.
- Ampliación del estudio y modelización del crecimiento y distribución de los carbonitruros de niobio en función de la temperatura y velocidad de calentamiento por *MET*.
- Por último, desarrollar un modelo de redes neuronales para calcular el tamaño de grano austenítico promedio en función de la composición, velocidad de calentamiento, temperatura de austenización y tiempo de mantenimiento.

VII. BIBLIOGRAFÍA

1. Internet, http://ussautomotive.com/auto/tech/grades/dual_ten.htm
2. P. E. Repas, "Dual-Phase and Cold-Pressing Vanadium Steels in the Automobile Industry", Vanitech, London, 1978, pp. 13-22.
3. Internet, <http://www.ulsab.org>
4. I. Madariaga, I. Gutierrez, C. García de Andrés y C. Capdevila "Acicular Ferrite Formation in a Medium Carbon Steel with a Two Stage Continuous Cooling", Scripta Materialia, 1999, Vol. 41, pp. 229-235.
5. C. García de Andrés, C. Capdevila, I. Madariaga y I. Guitérrez, "Role of molybdenum in acicular ferrite formation under continuous cooling in a medium carbon microalloyed forging steel", Scripta Materialia, 2001, Vol. 45, pp. 709-716.
6. C. García de Andrés, F.G. Caballero, C. Capdevila y D. San Martín, "Control de la Descomposición Anisotérmica de la Austenita en Ferrita Acicular Buscando la Combinación Óptima de Propiedades Mecánicas en un Acero Microaleado de Forja", Revista Metalurgia de Madrid, 2001, Vol. 37, pp. 240-244
7. A.R. Mills, G. Thewlis y J.A. Whiteman, "Nature of inclusions in steel weld metals and their influence on formation of acicular ferrite", Materials Science and Technology, 1987, Vol. 3, pp. 1051-1061.
8. F.G. Caballero, C. García de Andrés, C. Capdevila y D. San Martín, "Caracterización Morfológica de la Perlita en un Acero Eutectoide". 1ª Jornada de Metalografía. INASMET, San Sebastián, España, 2000, pp. 71-92. ISBN: 84-9234457-1. Obra colectiva.
9. F.G. Caballero, C. Capdevila y C. García de Andrés, "Modeling of the Interlamellar Spacing of Isothermally Formed Pearlite in a Eutectoid Steel", Scripta Materialia, 2000, Vol. 42, pp. 537-542.
10. C. Capdevila, F.G. Caballero y C. García de Andrés, "Kinetics Model of Isothermal Pearlite Formation in a 0.4C-1.6Mn Steel", Acta Materialia, 2002, Vol. 50, pp. 4629-4641.
11. R. L. Bodnar y S.S. Hansen, "Effects of Austenite Grain Size and Cooling Rate on Widmanstätten Ferrite Formation in Low-Alloy Steels", Metallurgical and Materials Transactions A, 1994, Vol. 25A, pp. 665-675.
12. R. L. Bodnar y S.S. Hansen, "Effects of Widmanstätten Ferrite on the Mechanical Properties of a 0.2 Pct C-0.7 Pct Mn Steel", Metallurgical and Materials Transactions A, 1994, Vol. 25A, pp. 763-773.
13. C. García de Andrés, C. Capdevila, F.G. Caballero y D. San Martín, "Effect of Molybdenum on Continuous Cooling Transformations in Two Medium Carbon Forging Steels", Journal of Materials Science, 2001, Vol. 36, pp. 565-571
14. C. Capdevila, F.G. Caballero y C. García de Andrés, "Modelling of kinetics of austenite-to-allotriomorphic ferrite transformation in 0.37C-1.45Mn-0.11V microalloyed steel", Metallurgical and Materials Transaction, 2001, Vol. 32A, pp. 661-669
15. C. Capdevila, F.G. Caballero y C. García de Andrés, "Modeling of kinetics of isothermal idiomorphic ferrite formation in a medium carbon vanadium-titanium microalloyed steel", Metallurgical and Materials Transaction, 2001, Vol. 32A, pp. 1591-1597.

16. C. García de Andrés, C. Capdevila, D. San Martín y F.G. Caballero, "Effect of the Microalloying Elements on Nucleation of Allotriomorphic Ferrite in Medium Carbon-Manganese Steels", *Journal of Materials Science Letters*, 2001, Vol. 20, pp. 1135-1137.
17. C. García de Andrés, C. Capdevila, D. San Martín y F.G. Caballero, "Effect of titanium on the allotriomorphic ferrite transformation kinetics in medium carbon-manganese steels", *Materials Science and Engineering A*, 2002, Vol. 328, pp.156-160.
18. C. Capdevila, F.G. Caballero y C. García de Andrés, "Determination of Ms temperature in steels. A bayesian neural network model", *ISIJ International*, 2002, Vol. 42, pp. 894-902.
19. F. G. Caballero, H. K. D. H. Bhadeshia, K. J. A. Mawella, D. G. Jones and P. Brown, "Very Strong Low Temperature Bainite", *Materials Science and Technology*, 2002, Vol. 18, pp. 279-284.
20. A. Matsuzaki and H. K. D. H. Bhadeshia, "Effect of austenite grain size and bainite morphology on the overall transformation kinetics of the bainite reaction in steels", *Materials Science and Technology*, 1999, Vol. 15, pp. 518-522.
21. H. K. D. H. Bhadeshia, "The Bainite Transformation: unresolved Issues", *Materials Science and Engineering A*, 1999, Vol. A273-275, pp. 58-66.
22. N. J. Kim y G. Thomas, "Effects of Morphology on the Mechanical Behaviour of a Dual Phase Fe/2Si/0.1C Steel", *Metallurgical Transactions A*, 1981, Vol. 12A, pp. 483-489.
23. C. A. N. Lanzillotto y F. B. Pickering, "Structure-property relationships in dual-phase steels", *Metal Science*, 1982, Vol. 16, pp. 371-382.
24. G. Roberts y R. F. Mehl, "The Mechanism and the Rate of Formation of Austenite from Ferrite-Cementite Aggregates", *Transactions of the ASM*, 1943, Vol. 31, pp. 613-650.
25. J. O. Arnold y A. McWilliams, *Journal, iron and Steel Institute*, No. 2, 1905, pp. 352.
26. G. Molinder, "A Quantitative Study of the Formation of Austenite and the Solution of Cementite at Different Austenitizing Temperatures for a 1.27% Carbon Steel", *Acta Metallurgica*, Vol. 4, 1956, pp. 565-571.
27. G.R. Speich y A. Szirmae, "Formation of Austenite from Ferrite and Ferrite-Carbide Aggregates", *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1969, Vol. 245, pp.1063-1074.
28. M. Hillert, K. Nilsson y L.-E. Törendahl, "Effect of alloying elements on the formation of austenite and dissolution of cementite", *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1971, Vol. 209, pp. 49-66.
29. S. F. Dirnfeld, B. M. Korevaar y F. Van't Spijker, "The Transformation to Austenite in a Fine Grained Tool Steel", *Metallurgical Transactions A*, 1974, Vol. 5, pp. 1437-1444.
30. N. C. Law y D. V. Edmonds, "The Formation of Austenite in a Low-Alloy Steel", *Metallurgical Transactions A*, 1980, Vol. 11A, pp. 33-46.
31. C. I. García y A. J. Deardo, "Formation of Austenite in 1.5 Pct Mn Steels", *Metallurgical Transactions A*, 1981, Vol. 12A, pp. 521-530.
32. T. Akbay, R. C. Reed y C. Atkinson, "Modelling Reaustenitisation from Ferrite/Cementite Mixtures in Fe-C Steels", *Acta Metallurgica*, 1994, Vol. 47, pp. 1469-1480.
33. U. Jurdeczka y D. Peisker, "A model for description of structure forming processes during reheating steels form thermal treatment", *Steel Research*, 1996, Vol. 67, pp. 209-214

34. R. C. Reed, Z. Shen, T. Akbay y J. M. Robinson, "Laser-pulse heat treatment: Application to reaustenitisation from ferrite/cementite mixtures", *Materials Science and Engineering A*, 1997, Vol. A232, pp. 140-149.
35. R. C. Reed, T. Akbay, Z. Shen, J. M. Robinson y J. H. Root, "Determination of reaustenitisation kinetics in a Fe-0.4C steel using dilatometry and neutron diffraction", *Materials Science and Engineering A*, 1998, Vol. A256, pp. 152-165.
36. R. Mancini y C. Budde, "Reaustenitisation in Fe-C Steels Revisited", *Acta Materialia*, pp. 2907-2911.
37. A. K. Panigrahi, "Processing of Low Carbon Steel Plate and Hot Strip-an Overview", *Bulleting of Materials Science*, 2001, Vol. 24, pp. 361-371.
38. A. Roósz, Z. Gácsi y E. G. Fuchs, "Isothermal Formation of Austenite in Eutectoid Plain Carbon Steel", *Acta Metallurgica*, 1983, Vol. 31, pp. 509-517.
39. A. Jacot, M. Rappaz y R. C. Reed, "Modelling of Reaustenitization from the Pearlite Structure in Steel", *Acta Materialia*, 1998, Vol. 46, pp. 3949-3962.
40. D. V. Shtansky, K. Nakai y Y. Ohmori, "Pearlite To Austenite Transformation in an Fe-2.6Cr-1C Alloy", *Acta Materialia*, 1999, Vol. 47, pp. 2619-2632.
41. F. G. Caballero, C. Capdevila, C. García de Andrés, "Influence of Pearlite Morphology and Heating Rate on the Kinetics of Continuously Heated Austenite Formation in a Eutectoid Steel", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2001, Vol. 32A, pp. 1283-1291.
42. F. G. Caballero, C. Capdevila, C. García de Andrés, "Modeling of Kinetics of Austenite Formation in Steels with Different Initial Microstructures", *ISIJ International*, 2001, Vol. 41, pp. 1093-1102.
43. S. Kinoshita y T. Ueda, "Some Observations on Formation of Austenite Grains", *Transactions ISIJ*, 1974, Vol. 14, pp. 411-418.
44. D. P. Datta y A. M. Gokhale, "Austenitization Kinetics of Pearlite and Ferrite Aggregates in a Low Carbon Steel Containing 0.15 Wt Pct C", *Metallurgical Transactions A*, 1981, Vol. 12A, pp. 443-450.
45. B. Karlsson y L. -E. Larsson, "Homogenization by Two-Phase Difusión", *Materials Science and Engineering*, 1975, Vol. 20, pp. 161-170.
46. G. R. Speich, V. A. Demarest y R. L. Miller, "Formation of Austenite During Intercritical Annealing of Dual-Phase Steels", *Metallurgical Transactions A*, 1981, Vol. 12A, pp. 1419-1428.
47. M. M. Souza, J. R. C. Guimaraes y K. K. Chawla, "Intercritical Austenitization of Two Fe-Mn-C Steels", *Metallurgical Transactions A*, 1981, Vol. 13A, pp. 575-579.
48. E. Nevara y R. Harrysson, "On the Mechanism of Austenite Formation during Inter- and Subcritical Annealing of a C-Mn Steel", *Scripta Metallurgica*, 1984, Vol. 18, pp. 605-610.
49. N. Pussegoda, W.R. Tyson, P. Wycliffe and G. R. Purdy, "Segregation of Manganese During Intercritical Annealing of Dual Phase Steels", *Metallurgical Transactions A*, 1984, Vol. 15, pp. 1499-1502.
50. J. J. Yi, I. S. Kim, H. S. Choi, "Austenitization during Intercritical Annealing of an Fe-C-Si-Mn Dual-Phase Steel", *Metallurgical Transactions A*, 1985, Vol. 16A, pp. 1237-1245.

51. T. C. Lei y J. Pan, "Kinetics of Austenitization During Intercritical Annealing of low carbon low alloy Steels", 4th International Congress on Heat Treatment of Materials (Vol. 1), Berlín, June 3-7, 1985, pp.1-14.
52. X-L Cai, A. J. Garratt-Reed y W. S. Owen, "The Development of Some Dual-Phase Steel Structures from Different Starting Microstructures", Metallurgical Transactions A, Vol. 16A, pp. 543-557.
53. E. Navara, B. Bengtsson y K. E. Easterling, "Austenite formation in Manganese-partitioning dual-phase steel", Materials Science and Technology, 1986, Vol. 2, pp.1196-1201.
54. S. k Jayaswal y S. P. Gupta, "Kinetics of Ferrite to Austenite Transformation in a High Strength Low Alloy Steel Containing Ti and V", Zeitschrift für Metallkunde, 1992, Vol. No se, pp. 800-811.
55. S. K. Nath, S. Ray, V. N. S. Mathur y M. L. Kapoor, "Non-isothermal Austenitisation Kinetics and Theoretical Determination of Intercritical Annealing Time for Dual-phase Steels", ISIJ International, 1994, Vol. 34, pp. 191-197.
56. M. Takahashi, "Reaustenitization from Bainite in Steels", Ph. D. Thesis, Universidad de Cambridge, 1992.
57. A. S. Oddy, J. M. J. Mcdill y L. Karlsson, "Microstructural Predictions Including Arbitrary Thermal Histories, Reaustenization and Carbon Segregation Effects", Canadian Metallurgical Quarterly, 1996, Vol. 35, pp. 275-283.
58. A. Jacot y M. Rappaz, "A Two-Dimensional Difusión Model for the Prediction of Phase Transformations: Application to Austenitization and Homogenization of Hypoeutectoid Fe-C Steels", Acta Materialia, 1997, Vol. 45, pp. 575-585.
59. A. Jacot y M. Rappaz, "A Combined Model for the Description of Austenitization, Homogenization and Grain Growth in Hypoeutectoid Fe-C Steels During Heating", Acta Materialia, 1999, Vol. 47, pp. 1645-1651.
60. S.Sun y Martin Pugh, "Manganese Partitioning in Dual-phase Steel During Annealing", Materials Science and Engineering A, 2000, Vol. A276, pp. 167-174.
61. A. I. Katsamas, A. N. Vasilakos y G. N. Haidemenopoulos, "Simulation of Intercritical annealing in ow-Alloy TRIP Steels", Steel Research, 2000, Vol. 71, pp. 351-356.
62. W. Zhang, J. W. Elmer, T. DebRoy, "Kinetics of Ferrite to Austenite Transformation During Welding of 1005 Steel", Scripta Materialia, 2002, Vol. 46, pp. 753-757.
63. Y. Zhou, W. Shi, X. C. Wei, L. Li, B. C. De Cooman, P. Wollants, X. D. Zhu y L. Wang, "Computer Simulations of Transformation During Intercritical Annealing in Silicon-Manganese TRIP Steel2, International Conference on TRIP-Aided High Strength Ferrous Alloys, Editor Prof. B.C. De Cooman, 19-21 Junio, 2002, Gante (Bélgica), pp. 211-213.
64. J. Mahieu, D. Van Dooren, L. Barbé y B. C. De Cooman, "Computer Simulations of Transformation During Intercritical Annealing in Silicon-Manganese TRIP Steel2, International Conference on TRIP-Aided High Strength Ferrous Alloys, Editor Prof. B.C. De Cooman, 19-21 Junio, 2002, Gante (Bélgica) pp. 211-213.

65. C. García de Andrés, F. G. Caballero y C. Capdevila, "Dilatometric Characterization of Pearlite Dissolution in 0.1C-0.5Mn Low Carbon Low Manganese Steel", *Scripta Materialia*, 1998, Vol. 38, pp. 1835-1842.
66. C. García de Andrés, F. G. Caballero y C. Capdevila y H. K. D. H. Bhadeshia, "Modelling of Kinetics and Dilatometric Behavior of Non-Isothermal Pearlite-to-Austenite Transformation in an Eutectoid Steel", *Scripta Materialia*, 1998, Vol. 39, pp. 791-796.
67. F. G. Caballero, C. Capdevila, C. García de Andrés, "Influence of Scale Parameters of Pearlite on the kinetics of Anisothermal Pearlite-To-Austenite Transformation in a Eutectoid Steel", *Scripta Materialia*, 2000, Vol. 42, pp. 1159-1165.
68. N. Yoshinaga, K. Ushioda, A. Itami y O. Akisue, " $\alpha+\gamma$ and γ Phases Annealing in Ultra Low-Carbon Sheet Steels", *ISIJ International*, 1994, Vol. 34, pp. 33-42.
69. F. G. Caballero, C. Capdevila, C. García de Andrés, "Kinetics and dilatometric behaviour of non-isothermal ferrite-austenite transformation", *Materials Science and Technology*, 2001, Vol. 17, pp. 1114-1118.
70. J. R. Yang, "Continuous Heating Transformation of Bainite to Austenite", *Materials Science and Engineering A*, 1991, Vol. A131, p. 99-113.
71. R. R. Judd y H. W. Paxton, "Kinetics of Austenite Formation from a Spheroidized Ferrite-Carbide Aggregate", *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1968, Vol. 242, pp. 206-215.
72. A. Brokman, A. H. King y A. J. Vilenkin "The Role of Segregation in diffusion-induced Grain Boundary Migration", *Acta Materialia*, 2001, Vol. 49, pp. 1-11.
73. U. R. Lenel y R. W. K. Honeycombe, "Kinetics of the formation of austenite during intercritical annealing of a low alloy steel", *Proceeding of an international conference on Phase Transformations in Ferrous Alloys*, Ed. A.R. Marder y J. I. Goldstein, TMS-AIME, Warrendale, Philadelphia, Pennsylvania, 4-6 October, 1983, pp. 38-46.
74. E. O. Hall, *Proc. Phys. Soc. London*, 1951, Vol. 64B, pp. 742-747.
75. E. O. Hall, *Proc. Phys. Soc. London*, 1951, Vol. 64B, pp. 747-753.
76. N. J. Petch, "The Cleavage Strength of Polycrystals", *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1953, Vol. 174, pp. 25-28.
77. S. Béchet, L. Beaujard, "Nouveau réactif pur la mise en évidence micrographique du grain austénitique de aciers trempés ou trempés-revenus", *Reveu Métallurgie*, 1955, Vol. 10, pp. 830-836.
78. J. R. Vilella, *Metallographic technique for steel*, Metals Park, ASM, Cleveland, OH, 1938, pp. 26-52.
79. E. Schacht, J. Richter, "Experiences with etching reagents to show former austenite grain boundaries in steels", *Praktische Metallographie*, 1998, vol. 35, pp. 384-395.
80. H. Modin, S. Modin, *Metallurgical Microscopy*, Butterworths, London, 1973, pp. 175.
81. J. Wiedermann, J. Wojtas, J. Stepień, "Etchant form revealing prior austenite grain in alloy steel", *Praktische Metallographie*, 1988, vol. 25, pp. 449-455.

82. S. Leitner, H. J. Köstler, "Investigations into the applications of etching reagents for austenite grain boundaries in tempered high-speed steels", *Praktische Metallographie*, 1978, Vol. 15, pp. 66-77.
83. A. Brownrigg, P. Curcio, R. Boelen, "Etching of prior austenite grain boundaries in martensite", *Metallography*, 1975, vol. 8, pp. 529-533.
84. R. Riedl, "A suggestion for the consistent determination of austenite grain size", *Praktische Metallographie*, 1978, Vol. 15, pp. 537-541.
85. R. Riedl, "The determination of austenite grain size in ferrous alloys, *Metallography*, 1981, Vol. 14, pp. 119-128.
86. A. K. Sinha, *Ferrous Physical Metallurgy*, Butterworth Publishers, Stoneham, MA, 1989, pp. 315-317.
87. G. F. Vander Voort, *Metallography principles and practice*, McGraw-Hill Book, 1984, pp. 322-323.
88. G. F. Vander Voort, *Metallography principles and practice*, McGraw-Hill Book, 1984, pp. 219-223.
89. G. Krauss, *Steels: heat treatment and processing principles*, Materials Park, ASM International, Cleveland, OH, 1988, pp. 188-93.
90. W. I. Halliday, "Determination of the austenite grain size of steel using a thermal etching method", ISI Special Report No. 81, Iron and Steel Institute, London, 1963, pp. 65-67
91. O. O. Miller, M. J. Day, "Heat etching as a general method for revealing the austenite grain size of steels", *Transactions of the ASM*, 1942, Vol. 30, pp. 541-568.
92. J. J. Day, J. B. Austin, "Heat etching as a means of revealing austenite grain size", *Transactions of the ASM*, 1940, Vol. 28, pp. 354-371.
93. C. García de Andrés, M. J. Bartolomé, C. Capdevila, D. San Martín, F. G. Caballero y V. López, "Metallographic techniques for the determination of the austenite grain size in médium-carbon microalloyed steels", *Materials Characterization*, Vol. 46, 2001, pp. 389-398.
94. R. Hooke, *Micrographia*, Londres, 1665.
95. A. van Leeuwenhoek, "On the Formation of Rushes," in *Arcana Naturae*, Epistola 74, 1692.
96. P. C. Grignon, *Memoires de Physique sur l'art de Fabriquer le fer...*, Paris, 1775.
97. C. S. Smith, "Grain Shapes and Other metallurgical Applications of Topology", *Metal Interfaces*, ASM, Cleveland, OH, 1952, pp. 63-113.
98. J. A. Ewing y W. Rosenhain, "The crystalline Structure of Metals-II", *Proceedings of the Royal Society of London*, 1900, Vol. 67, pp. 112.
99. K. T. Aust y B. Chalmers, "Energies and Structure of Grain Boundaries", *Metal Interfaces*, ASM, Cleveland, OH, 1952, pp. 153-178.
100. G. Quincke, *Berliner Monats*, Vol. 139, 1868.
101. G. Quincke, *Proceedings of the Royal Society*, Series A, Vol. 76, 1905, pp. 431.
102. K. T. Aust y B. Chalmers, *Metal Interfaces*, 33th National Metal Congress and Exposition, ASM, Detroit, 1951, pp. 153-178.

103. G. T. Beilby, "The hard and Soft States in Metals", Proceedings of the Royal Society, 1903, Vol. 72, pp.218.
104. G. D. Bengough, "A Study of the Properties of Alloys at High Temperatures", Journal of the Institute of Metals, 1912, Vol. 7, pp. 123.
105. F. Hargreaves y R. J. Hills, "Work-Softening and a Theory of intercrystalline Cohesion", Journal of the Institute of Metals, 1929, Vol. 41, pp. 257.
106. J. M. Burgers, "Geometrical Considerations Concerning the Structural irregularities to be Assumed in a Crystal", Proceedings of the Physical Society, 1940, Vol. 52, pp. 23.
107. W. L. Bragg, "Discussion on Internal Strains in Solids. 1-Slip in Single Crystals", Proceedings of the Physical Society, 1940, Vol. 52, pp. 54.
108. W. Shockley and W. T. Read, "Quantitative Predictions From Dislocation Models of Crystal Grain Boundaries", Physical Review, 1949, Vol. 75, pp. 692.
109. W. T. Read y W. Shockley, "Dislocation Models of Crystal Grain Boundaries", Physical Review, 1950, Vol. 78, pp. 275-289.
110. M. L. Kronberg y F. H. Wilson, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineering, 1949, vol. 183, pp. 501
111. U. Dahmen, C. J. D. Hetherington, M. A. O'keefe, K. H. Westmacott, J. J. Mills, M. S. Daw y V. Vitek, Philosophical Magazine Letters, 1990, Vol. 62, pp. 327
112. R. C. Pond y D. A. Smith, Philosophical Magazine A, 1977, Vol. 36A, pp. 353.
113. C. L. Briant, "Grain boundary structure, chemistry, and failure", Materials Science and Technology, 2001, Vol. 17, pp. 1317-1323.
114. C. A. Schuh, M. Kumar, W. E. King, "Analysis of grain boundary networks and their evolution during grain boundary engineering", Acta Materialia, 2003, Vol. 51, pp. 687-700.
115. P. A. Beck, J. C. Dremer, L. J. demer y M. L. Holzworth, "Grain Growth in High-purity Aluminium and in a Aluminium-magnesium Alloy", Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineering, 1948, Vol. 175, pp. 372-400.
116. J. E. Burke, "Some Factors Controlling the Rate of Grain Growth in Metals", Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineering, 1949, Vol. 180, pp. 73-91.
117. D. Turnbull, "Theory of Grain Boundary Migration Rates", Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineering, 1951, Vol. 191, pp. 661-665.
118. R. Smoluchowski, "Theory of Grain Boundary Motion", 1951, Vol. 83, pp. 69-70.
119. P. Feltham, "Grain Growth in Metals", Acta Metallurgica, 1957, Vol. 5, pp. 97-105.
120. M. Hillert, "On the theory of normal and abnormal grain growth", Acta Metallurgica, 1965, Vol. 13, pp 227-238.
121. N. P. Louat, "On the Theory of Normal Grain Growth", Acta Metallurgica, 1974, Vol. 22, pp. 721-724.
122. O. O. Miller, "Influence of Austenizing Time and Temperature on Austenite Grain Size of Steel", Transactions of the ASM, 1951, pp. 260-288.
123. H. Hu y B. B. Rath, "On the Time Exponent in Isothermal Grain Growth", Metallurgical Transactions, 1970, Vol. 1, pp. 3181-3184.

124. N. E. Hannerz y F. De Kazinczy, "Kinetics of Austenite Grain Growth in Steel", Journal of The Iron and Steel Institute, 1970, pp. 475-481.
125. H. Hu, "Grain growth in zone-refined iron", Canadian Metallurgical Quarterly, 1974, Vol. 13, pp. 275-286.
126. G. Riontino, C. Antonione, L. Battezzati, F. Marino, M. C. Tabasso, "Kinetics of abnormal grain growth in pure iron", Journal of Materials Science, 1979, Vol. 14, pp. 86-90.
127. C. M. Sellars y J. A. Whiteman, "Recrystallization and grain growth in hot rolling", Metal Science, 1979, Vol. 13, pp. 187-194.
128. P. D. Hodgson y R. K. Gibbs, "A Mathematical Model to Predict the Mechanical Properties of Hot rolled C-Mn and Microalloyed Steels", ISIJ International, 1992, Vol. 32, pp. 1329-1338.
129. R. A. Vandermeer y H. Hu, "On the Grain Growth Exponent of Pure Iron", Acta Metallurgica et Materialia, 1994, Vol. 42, pp. 3071-3075.
130. L. Chang, Y.S. Hwang y C. K. Hou, "Effect of Second Phase Particles on Recrystallization and Subsequent Grain Growth in Cold-rolled Electrical Steels", Proceedings of the 37th Mechanical Working and Steel Processing Conference, 1996, pp. 997-1003.
131. O. Flores y L. Martínez, "Abnormal grain growth of austenite in a V-Nb microalloyed steel", Journal of Materials Science, 1997, Vol. 32, pp. 5985-5991.
132. T. R. Malow y C. C. Koch, "Grain Growth in Nanocrystalline Iron Prepared by Mechanical Attrition", Acta Materialia, 1997, Vol. 45, pp. 2177-2186.
133. P. O. Santacreu, F. Cayer-Barrioz y C. Pédarré, "Normal and Abnormal Grain Growth in AISI 304/304 Cu Stainless Steels", International Conference on Thermomechanical Processing of steels & Other Materials (THERMEC), Editores T. Chandra y T. Sakai, The Minerals, Metals & Materials Society, 1997, Vol. 1, pp. 355-361.
134. E. Anelli, M. Paolicchi y G. Quintiliani, "Computer Simulation of Microstructural Evolution and Scale Growth During Reheating of Steel Slabs", Private Communication, 1999.
135. S. Jiao, J. Penning, F. Leysen, Y. Houbaert y E. Aernoudt, "Modelling of the Isothermal austenite grain growth in a Si-Mn TRIP steel – experimental and calculation", Steel Research, 2000, Vol. 71, pp. 345-350.
136. J. Andofer, D. Auzinger, G. Hribernig, G. Hubmer, A. Samoilov, Y. Titovets, A. Vasiliev y N. Zolotarevskii, "Modelling of austenite decomposition of hot-rolled plain carbon steels under complex cooling conditions", Steel Research, 2000, Vol. 71, pp. 118-123.
137. R. Abad, A. I. Fernández, B. López y J. M. Rodríguez-Ibabe, "Interaction between Recrystallization and Precipitation during Multipass Rolling in a Low Carbon Niobium Microalloyed Steel", ISIJ International, 2001, Vol. 41, pp. 1373-1382.
138. C. Devadas, I. V. Samarasekera y E. B. Hawbolt, "Thermal and Metallurgical State of Steel Strip Ring Hot Rolling: Part III Microstructural Evolution", Metallurgical and Materials Transactions A, 1991, Vol. 22, pp. 335-349.
139. G. Anan, S. Nakajima, M. Miyahara, S. Nanba, M. Umemoto, A. Hiramatsu, A. Moriya y T. Watanabe, "A Model for Recovery and Recrystallization of Hot Deformed Austenite Considering Structural Heterogeneity", ISIJ International, 1992, Vol. 32, pp. 261-266.

140. E. A. Grey y G. T. Higgins, "Solute Limited Grain Boundary Migration: A rationalisation of Grain Growth", *Acta Metallurgica*, 1973, Vol. 21, pp. 309-321.
141. E. A. Grey y G. T. Higgins, "Solute Limite Grain Boundary Migration: A Rationalisation of Grain Growth", *Acta Metallurgica*, 1973, Vol. 21, pp. 309-321.
142. G. T. Higgins, E. A. Grey y P. Gordon, "Observations on the analysis of grain boundary migration data", *Canadian Journal of Metallurgy*, 1974, Vol. 13, pp. 309-316.
143. J. E. Burke, "The Migration of Grain Boundaries", *Atom Movements*, American Society for Metals, 1951, pp. 209-232.
144. F. G. Bolling y W. C. Winegard, "Some Effects of Impurities on Grain Growth in Zone-refined Lead", *Acta Metallurgica*, 1958, Vol. 6, pp. 288-292.
145. F. G. Bolling y W. C. Winegard, "Grain Growth in Zone-refined Lead", *Acta Metallurgica*, 1958, Vol. 6, pp. 283-287
146. J. P. Drolet y A. Galibois, "The impurity-Drag Effect on Grain Growth", *Acta Metallurgica*, 1968, Vol. 16, pp. 1387-1399
147. K. Lücke y K. Detert, "A Quantitative Theory of Grain-boundary Motion and Recrystallization in Metals in the Presence of Impurities", *Acta Metallurgica*, 1957, Vol. 5, pp. 628-637.
148. J. W. Cahn, "The Impurity-drag Effect in Grain Boundary Motion", *Acta Metallurgica*, 1962, Vol. 10, pp. 789-798.
149. "Annealing Mechanisms in Deformed Metals" *Energetics in Metallurgical Phenomena*, Vol. I, Gordon and Breach Science Publishers, Editado por William M. Mueller, 1965, pp. 206-239.
150. K. Lücke y H. P. Stüwe, "On the Theory of Impurity Controlled Grain Boundary Motion", *Acta Metallurgica*, 1971, Vol. 19, pp. 1087-1099.
151. C. L. Bauer, "Influence of resistive forces on grain boundary motion", *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1974, Vol. 13, pp. 303-308.
152. O. M. Akselsen , O. Grong, N. Ryum y N. Christensen, "Haz Grain Growth mechanisms in Welding of Low Carbon Microalloyed Steels", *Acta Metallurgica*, 1986, Vol. 34, pp. 1807-1815.
153. T. Abe, K. Tsukada, H. Tagawa e I. Kozasu, "Grain Boundary Segregation Behaviour of Phosphorus and Carbon under Equilibrium and Non-equilibrium Conditions in Austenitic Region of Steels", *ISIJ International*, 1990, Vol. 30, p. 444-450.
154. M. Guo y H. Suito, "Effect of Dissolved Cerium on Austenite Grain Growth in an Fe-0.20mass%C-0.02mass%P Alloy", *ISIJ International*, 1999, Vol. 39, pp. 1169-1175.
155. J. W. Halley, "Grain growth inhibitors in steel", *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineering*, 1946, Vol. 167, pp. 224-236.
156. C. S. Smith, "Grains, Phases, and Interfaces: An Interpretation of Microstructure", *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineering*, 1949, Vol. 175, pp. 15-51.
157. T. Gladman y F. B. Pickering, "Grain-coarsening of austenite", *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1967, pp. 653-664.
158. N. A. Haroun y D. W. Budworth, "Modifications to the Zener Formula for Limitation of Grain Size", *Journal of Materials Science*, 1968, Vol. 3, pp. 326-328.

159. M. F. Ashby, J. Harper y J. Lewis, "The Interaction of Cristal boundaries with Second-Phase Particles", Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1969, Vol. 245, pp. 413-420.
160. P. Hellman y M. Hillert, "On the Effect of Second-Phase Particles on Grain Growth", Scandinavian Journal of metallurgy, 1975, Vol. 4, pp. 211-219.
161. R. Coladas, J. Masounave, G. Guérin y J.-P. Bailón, "Austenite grain growth in medium-and high-carbon steels microalloyed with niobium", Metal Science, 1977, Vol. 11, pp. 509-516.
162. S. Matsuda y N. Okumura, "Effect of Distribution of TiN Precipitate Particles on the Austenite Grain Size of Low Alloy Steels", Trasactions ISIJ, 1978, Vol. 18, pp. 199-205.
163. R. K. Amin y F. B. Pickering, "Austenite Grain Coarsening and the Effect of Thermomechanical Processing on Austenite Recrystallisation", Conference Proceedings on Thermomechanical processing of microalloyed austenite, 1982, pp. 1-30.
164. R. D. Doherty, "Role of interfaces in kinetics of internal shape changes", Metal Science, 1982, Vol. 16, pp. 1-13.
165. L. J. Cuddy y J. C. Raley, "Austenite Grain Coarsening in Microalloyed Steels", Metallurgical Transactions A, 1983, Vol. 14A, pp. 1989-1995.
166. I. Ochiai, H. Ohba, Y. Hida y M. Nagumo, "Effect of Precipitation Behavior of AlN on Abnormal Growth of Ferrite Grains in Low-carbon Steel Wires", Tetsu-to-Hagane, 1984, pp 2001-2008.
167. D. J. Srolovitz, M. P. Andeson, G. S. Grest y P. S. Sahni, "Computer Simulation of Grain Growth-III. Influence of a Particle Dispersion", Acta Metallurgica, 1984, vol. 32, pp. 1429-1438.
168. C. J. Tweed, B. Ralph y N. Hansen, "The Pinning by Particles of Low and High Angle Boundaries During Grain Growth", Acta Metallurgica, 1984, Vol. 32, pp. 1407-1414.
169. D. J. Srolovitz, G. S. Grest, M. P. Anderson, "Computer Simulation of Grain Growth-V. Abnormal Grain Growth", Acta Metallurgica, 1985, Vol. 33, pp. 2233-2247.
170. R. D. Doherty, D. J. Srolovitz, A. d. Rollett y M. P. Anderson, "On the Volume Fraction Dependence of Particle Limited Grain Growth", Scripta Metallurgica, 1987, Vol. 21, pp. 675-679.
171. M. Hillert, "Inhibition of Grain Growth by Second-phase Particles" Acta Metallurgica, 1988, Vol. 36, pp. 3177-3181.
172. R. Elst, J. Van Humbeeck y L. Delaey, "Evaluation of Grain Growth Criteria in Particle-Containing Materials", Acta Metallurgica, 1988, Vol. 36, pp.1723-1729
173. S. P. Ringer, W. B. Li y K. E. Easterling, "On the Interaction and Pinning of Grain Boundaries by Cubic Shaped Precipitate Particles", Acta Metallurgica, 1989, Vol. 37, pp. 831-841.
174. T. Gladman, "Physical Metallurgy of Microalloyed Medium Carbon Engineering Steels", ironmaking and Steelmaking, 1989, Vol. 16, pp. 241-245.
175. W-B. Li y K. E. Easterling, "The Influence of Particle Shape on Zener Drag", Acta Metallurgica et Materialia, 1990, Vol. 38, pp. 1045-1052.
176. O. Kwon y A. J. DeArdo, "Interactions Between Recrystallization and Precipitation in Hot-Deformed Microalloyed Steels", Acta Metallurgica et Materialia, 1991, Vol. 39, pp. 529-538.
177. P. D. Hodgson, J. J. Jonas y S. Yue, "Growth During and After the Static and Metadynamic Recrystallization of Austenite", Grain Growth in Polycrystalline Materials; Materials Sciece Forum, 1992, Vol. 94-96, pp. 715-722.

178. O. Hunderi y N. Ryum, "The Interaction Between Spherical Particles and Triple Lines and Quadruple Points", *Acta Metallurgica et Materialia*, 1992, Vol. 40, pp. 543-549.
179. T. N. Baker, "Future Developments of Metals and Ceramics", Cap. Microalloyed Steels, Ed. J. A. Charles, G. W. Greenwood and G. C. Smith, 1992, pp. 75-119.
180. T. Gladman, "Second Phase Particle Distribution and Secondary Recrystallization" *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1992, Vol. 27, pp. 1569-1573.
181. Y. Saito y C. Shiga, "Computer Simulation of Microstructural Evolution in Thermo-mechanical Processing of Steel Plates", *ISIJ International*, 1992, Vol. 32, pp. 414-422
182. J. M. Cabrera, A. Al Omar y J. M. Prado, "Influencia del nitruro de aluminio en el crecimiento anormal de grano de aceros microaleados", *Revista Metalúrgica de Madrid*, 1995, Vol. 31, pp. 3-13.
183. P. A. Manohar, D. P. Dunne, T. Chandra y C. R. Killmore, "Grain Growth Predictions in Microalloyed Steels", *ISIJ International*, 1996, Vol. 36, pp. 194-200.
184. F. Peñalba, C. García de Andrés, M. Carsí y F. Zapirain, "Austenitic grain size evolution and continuous cooling transformation diagrams in vanadium and titanium microalloyed steels", *Journal of Materials Science*, 1996, Vol. 31, pp. 3847-3852.
185. Y. Liu y B. R. Patterson, "Sterological Análisis of Zener Pinning", *Acta Metallurgica* 1996, Vol. 44, pp. 4327-4335.
186. M. M. Petite, A. Monsalve, I. Gutiérrez, J. J. Urcola y J. I. Larburu, "Influence of AlN Precipitation on Continuous Annealing of Low Carbon Steels", *Proceedings of the 37th Mechanical Working and Steel Processing Conference*, 1996, pp. 979-985.
187. F. J. Humphreys, "A Unified Theory of Recovery, Recrystallization and Grain Growth, Based on the Stability and Growth of Cellular Microstructures-II. The Effect of Second-phase Particles", *Acta Materialia*, 1997, Vol. 45, pp. 5031-5039.
188. P. R. Rios, "Abnormal Grain Growth development From Uniform Grain Size Distributions", *Acta Materialia*, 1997, Vol. 45, pp. 1785-1789
189. S. Liu, F.-C. Liao, "Precipitate stability in the heat affected zone of nitrogen-enhanced high strength low alloy steels", *Materials Science and Engineering A*, 1998, Vol. 244A, pp. 273-283.
190. K. He y T. N. Baker, "Effect of Zirconium additions on Austenite grain coarsening of C-Mn and microalloyed steels", *Materials Science and Engineering A*, 1998, Vol. A256, pp. 111-119.
191. N. Gao y T. N. Baker, "Austenite Grain Growth Behaviour of Microalloyed Al-V-N and Al-V-Ti-N Steels", *ISIJ International*, 1998, Vol. 38, pp. 744-751.
192. E. Rabkin, "Zener Drag in the Case of Anisotropic Grain Boundary Energy", *Scripta Materialia*, 1998, Vol. 39, pp. 1631-1637.
193. S. F. Medina, M. Chapa, P. Valles, A. Quispe y M. I. Vega, "Influence of Ti and N Contents on Austenite Grain Control and Precipitate Size in Structural Steels", *ISIJ International*, 1999, Vol. 39, pp. 930-936.
194. R. Lagneborg, T. Siwecki, S. Zajac y B. Hutchinson, "The Role of Vanadium in Microalloyed Steels", *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 1999, Vol. 28, pp. 186-241.

195. D. J. Srolovitz, M. P. Anderson, G. S. Grest y P. S. Sahni, "Grain Growth in Two Dimensions", *Scripta Metallurgica*, 1983, Vol. 17, pp. 241-246.
196. C. S. Smith, "Microstructure. (1952 Edward deMille Campbell Memorial Lecture)", *Transactions of the ASM*, 1952, Vol. 45, pp. 533-575.
197. M. P. Anderson, D. J. Srolovitz, G. S. Grest y P. S. Sahni, "Computer Simulation of Grain Growth-I. Kinetics", *Acta Metallurgica*, 1984, Vol. 32, pp. 783-791.
198. Q. Zhengfeng, W. Yuanzhu, G. Hong y W. Chuanya, "The Growth of Austenite Grain", *Proceedings of the 4th International Congress On Heat Treatment of Materials*, Berlín, 1985, pp. 353-360.
199. C. S. Pande, "On a Stochastic Theory of Grain Growth", *Acta Metallurgica*, 1987, Vol. 35, pp. 2671-2678.
200. G. Abbruzzese, I. Heckelmann y K. Lücke, "Statistical Theory of Two-dimensional Grain Growth-I. The Topological Foundation", *Acta Metallurgica et Materialia*, 1992, Vol. 40, p. 519-532.
201. G. Gottstein, A. H. King y L. S. Shvindlerman, "The effect of triple-junction drag on grain growth", *Acta Materialia*, 2000, Vol. 48, pp. 397-403.
202. S. Jiao, J. Penning, F. Leysen, Y. Houbaert y E. Aernoudt, "Theory of modelling the isothermal austenite grain growth in a Si-Mn TRIP steel", *Steel Research*, 2000, Vol. 71, pp. 340-344.
203. S. Jiao, J. Penning, F. Leysen, Y. Houbaert y E. Aernoudt, "The Modeling of the Grain Growth in a Continuous Reheating Process of a Low Carbon Si-Mn Bearing TRIP Steel", *ISIJ International*, 2000, Vol. 40, pp. 1035-1040.
204. S. Sista y T. Debroy, "Three-Dimensional Monte Carlo Simulation of Grain Growth in Zone-Refined Iron", *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2001, Vol. 32B, pp. 1195-1201.
205. J. Von Neumann, "Discussion Remark Concerning Paper of C. S. Smith, "Grain Shapes and Other Metallurgical Applications of Topology" (Ref. 107)", *Metal Interfaces*, ASM, Cleveland, OH, 1952, pp. 108-110.
206. F. N. Rhines y K. R. Craig, "Mechanism of steady-state grain growth in aluminum", *Metallurgical Transactions A*, 1974, Vol 5A, pp. 413-425.
207. Guoquan Liu, Haibo Yu, Xiangge Qin, "Three-dimensional grain topology-size relationships in a real metallic polycrystal compared with theoretical models", *Materials Science and Engineering A*, 2002, Vol. A236, pp. 276-281.
208. A. D. Rollett, D. J. Srolovitz y M. P. Anderson, "Simulation and Theory of Abnormal Grain Growth-Anisotropic Grain Boundary Energies and Mobilities", *Acta Metallurgica*, 1989, Vol. 37, pp. 1227-1240.
209. F. J. Humphreys, "A Network Model for Recovery and Recrystallisation", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1992, Vol. 27, pp. 1557-1562.
210. G. Gottstein y L. S. Shvindlerman, "On the Orientation of Grain Boundary Migration", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1992, Vol. 27, pp. 1515-1520.
211. Y. Saito y M. Enomoto, "Monte Carlo Simulation of Grain Growth", *ISIJ International*, 1992, Vol. 32, pp. 267-274.

212. V. Yu. Novikov, "On Description on Grain Growth Kinetics" Scripta Materialia, 1998, Vol. 39, pp. 945-949.
213. R. Le Gall y J. J. Jonas, "Solute Drag Effects During the Dynamic Recrystallization of Nickel", Acta Materialia, 1999, Vol. 47, pp. 4365-4374.
214. C.-C. Yang, A. D. Rollett y W. W. Mullins, "Measuring relative grain boundary energies and mobilities in an aluminium foil from triple junction geometry, Scripta Materialia, 2001, Vol. 44, pp. 2735-2740.
215. M. Upmanyu, D. J. Srolovitz, L. S. Shvindlerman y G. Gottstein, "Misorientation Dependence of Intrinsic Grain Boundary Mobility: Simulation and Experiment", Acta Materialia, 2001, Vol.47, pp. 3901-3914.
216. A. Kazaryan, B.R. Patton, S.A. Dregia, Y. Wang, "On the theory of grain growth in systems with anisotropic boundary mobility", Acta Materialia, 2002, Vol. 50, pp. 499-510.
217. K. J. Albutt y S. Garber, "Effect of heating rate on the elevation of the critical temperatures of low-carbon mild steel", Journal of The Iron and Steel Institute, 1966, Vol. 204, pp. 1217-1222.
218. L. Gavard, H.K.D.H. Bhadeshia, D. J. C. Macka y S. Suzuki, "Bayesian neural network form austenite formation in steels", Materials Science and Technology, 1996, Vol. 12, pp. 453-463.
219. B. L. Bailer-Jones, H.K.D.H. Bhadeshia y D.J.C. Mackay, "Gaussian Process modelling of austenite formation in steel", Materials Science and Technology, 1999, Vol. 15, pp. 287-294
220. T. Chandra, I. Weiss y J. J. Jonas, "influence of dynamic recovery and dynamic recrystallization on coarsening of Nb(CN) in Nb microalloyed steel", Metal Science, 1982, Vol. 16, pp. 97-104.
221. R. D. Vengrenovich, Y. V. Gudyma, S. V. Yarema, "Ostwald ripening under dislocation difusión", Scripta Materialia, 2002, Vol. 46, pp. 363-367.
222. E. Anelli, "Application of Mathematical Modelling to Hot Rolling and Controlled Cooling of Wire Rods and Bars", ISIJ International, 1992, Vol. 32, pp. 440-449
223. S. Denis, D. Farias y A. Simon, "Mathematical Model Coupling Phase Transformations and Temperature Evolutions in Steels", ISIJ International, 1992, Vol. 32, pp. 316-325.
224. J. W. Cahn, "Tranformation Kinetics During Continuous Cooling", Acta Metallurgica, 1956, Vol. 4, pp. 572-575.
225. M. Lusk y H.-J. Jou, "On the Rule of Additivity in Phase Transformations Kinetics", Metallurgical and Materials Transactions A, 1997, Vol. 28A, pp. 287-291.
226. C. García de Andrés, F.G. Caballero, C. Capdevila y L.F. Álvarez, "Application of dilatometric analysis to the study of solid-solid phase transformations in steels". Materials Characterisation, 2002, Vol. 47, pp. 101-111
227. F. G. Caballero, C. Capdevila y C. García de Andrés, "An Attempt to Establish the Variables That Most Directly Influence the Austenite Formation Process in Steels", ISIJ International, 2003, Vol. 43, pp. 726-735.
228. Annual Book of ASTM Standards, "Standard Practice for Microetching Metals and Alloys", ASTM E 407-93.
229. P. Baldinger, G. Posch y A. Kneisslaas, "Revealing austenitic grains in microalloyed steels by picric acid etching", Praktische Metallographie, 1994, Vol. 31, pp. 252-61.

230. W. W. Mullins, "The Effect of Thermal Grooving on Grain Boundary Motion", *Acta Metallurgica*, 1956, Vol. 6, pp. 414-427.
231. D. J. Allen, "Thermal Grooving at Migrating Grain Boundaries, *Scripta Metallurgica*, 1982, Vol. 16, pp. 5-9.
232. Annual Book of ASTM Standards, "Standard Practice for Production and Evaluation of Field Metallographic Replicas", E 1351-90, pp. 902-907.
233. ASM Committee on Metallography, "Metallography", *Metal Progress*, ASM Metals Handbook, USA, 1948, pp. 164-177.
234. A. Fukami, Specimen Preparation Techniques for Electron Microscopy, "IV Replica Techniques", *Jeol News*, 1967, pp. 5-7.
235. F. S. LePera, "Improved Etching Techniques for the Determination of Percent Martensite in High-Strength Dual-Phase Steels", *Metallography*, 1979, Vol. 12, pp. 263-268.
236. J. J. Wits, T. A. Kop, Y. van Leeuwen, J. Seitsma y S. van Der Zwaag, "A study on the austenite-to-ferrite phase transformation in binary substitutional iron alloys", *Materials Science and Engineering A*, 2000, Vol. 283, pp. 234-241.
237. Y. van Leeuwen, S. Vooijs, J. Sietsma y S. van Der Zwaag, "The Effect of Geometrical Assumptions in Modeling Solid-State Transformation Kinetics", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1998, Vol. 28A, pp. 2925-2931.
238. A. Bodin, L. Woning, J. Sietsma y S. van Der Zwaag, "In-situ High-temperature X-ray Diffraction on the $\gamma \rightarrow \alpha$ Transformation in Low-carbon Steels", *ISIJ International*, 2002, Vol. 92, 94-99
239. M. Thompson, M. Ferry y P. A. Manohar, "Simulation of Hot-band Microstructure of C-Mn Steels during High Speed Cooling", *ISIJ International*, 2002, Vol. 41, pp. 891-899.
240. Annual Book of ASTM Standards, "Standard Practice for Determining Volume fraction by Systematic Manual Point Count", ASTM E 562-89.
241. E.E. Underwood, *Quantitative Stereology*, Addison Wesley, USA, 1970, pp. 1
242. Annual Book of ASTM Standards "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size", ASTM E112-96, pp. 227-249.
243. Annual Book of ASTM Standards, "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis", ASTM E 1382-91.
244. P.R.M. Vieira, S. Paciornik, "Uncertainty evaluation of metallographic measurements by image analysis and thermodynamic modeling", *Materials Characterization*, 2001, Vol. 47, pp. 219-226.
245. A. Tewari, M. Gokhale, "Estimation of three-dimensional grain size distribution from microstructural serial sections", *Materials Characterization*, 2001, Vol. 46, pp. 329-335.
246. C. Núñez y S. Domingo, "Statistical Considerations on Uniform Grain Size", *Metallurgical Transactions A*, 1988, Vol 19, pp. 2937-2944.
247. A. J. Baddeley, H. J. G. Gundersen y L. M. Cruz-Orive, "Estimation of surface area from vertical sections", *Journal of Microscopy*, 1986, Vol. 142, pp. 259-276.
248. A. Youle, D. M. Davies, B. L. Dury, D. M. Schwartz, D. M. Taylor y B. Ralph, "Computer techniques in the analysis of field-ion micrographs", *Journal of Microscopy*, 1972, Vol. 95, pp. 309-322.

249. K. J. Kurzydowski y B. Ralph, "The Quantitative Description of the Microstructure of Materials", CRC Press, New York, 1995.
250. N. Furushiro, Y. Takayama, S. Hori, " Estimation of the Mean Grain Diameter of Polycrystalline Materials", Materials Transactions JIM, 1989, Vol. 30, pp. 27-32.
251. Y. Takayama, N. Furushiro, T. Tozawa, H. Kato y S. Hori, " A significant Method for Estimation of the Grain Size of Polycrystalline Materials", Materials Transactions JIM, 1991, Vol. 32, pp. 214-221.
252. K. Matsuura y Y. Itoh, "Estimation of Three-dimensional Grain Size Distribution in Polycrystalline Material", Materials Transactions JIM, 1991, Vol. 32, pp. 1042-1047.
253. K. Matsuura, Y. Itoh, M. Kudoh, T. OIM, K. Ishii, "Three-dimensional Grain Size Distribution in SUS304 Stainless Steel", ISIJ International, 1994, Vol. 34, pp. 186-190.
254. A. K. Giumelli, M. Militzer y E. B. Hawbolt, "Analysis of the Austenite Grain Size Distribution in Plain Carbon Steels", ISIJ International, 1999, Vol. 39, pp. 271-280.
255. K. L. Hanson, "Determination of Grain Density in Space-Filling Geometries from Measurable Two-Dimensional Parameter", Acta Metallurgica, 1979, Vol. 27, pp. 515-521.
256. K. P. Huang, W. Form, " A simplified Method to Reconstruct a Spatial Grain Distribution from Planar Observations, Part I: Basic Considerations", Practical Metallography, 1990, Vol. 27, pp. 332-340.
257. F.C. Hull y W.J. Houk, "Statistical grain structure studies: plane distribution curves of regular polyhedrons", Journal of Metals, 1953, pp. 565-572.
258. W. Weibull, "A Statistical Distribution Function of Wide Applicability", Journal of Applied Mechanics, 1951, pp.293-297.
259. L. Ciupinski, B. Ralph y K. J. Kurzydowski, "Methods for the Characterization of Grain Size", Materials Characterization, 1997, Vol. 38, pp. 177-185.
260. B. Roebuck, "Measurement of grain size and size distribution in engineering materials", Materials Science and Technology, 2000, Vol. 16, pp. 1167-1174.
261. Y. Takayama, T. Tozawa y H. Kato, "Linear Intercept Length distribution in a Grain Structure Model with Diameter Distribution of Log-normal Form", Transactions of the Japan Institute of Metals, 1987, Vol. 28, pp. 631-643.
262. H. E. Exner, "Analysis of Grain- and Particle-Size Distributions in Metallic Materials", International Metallurgical Reviews, Review 159, 1972, Vol. 17, pp. 25-42
263. J. W. Cahn, "The Kinetics of Grain Boundary Nucleated Reactions", Acta Metallurgica, 1956, Vol. 4, pp. 449-459.
264. S. I. Vooijs, Y. Van Leeuwen, J. Sietsma y S. Van Der Zwaag, "On the Mobility of the Austenite-Ferrite Interface in Fe-Co and Fe-Cu", Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, Vol. 31A, pp. 379-385.
265. Y. Van Leeuwen, S. Vooijs, J. Sietsma, S. Van der Zwaag, "The Effect of geometrical Assumptions in Modeling Solid-State Transformation Kinetics", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 29, 1998, pp. 2925-2931.

266. S. P. Chen, I. Todd, and S. van der Zwaag, "Modeling the kinetics of Grain-Boundary-Nucleated Recrystallization Processes after Cold Deformation", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2002, Vol. 33A, pp. 529-537.
267. C. Capdevila, F. G. Caballero y C. García de Andrés, "Modelling of Kinetics of Isothermal Allotriomorphic and Idiomorphic Ferrite Formation in Medium Carbon Vanadium-Titanium Microalloyed Steel", *ISIJ International*, 2001, Vol. 41, pp. 1083-1092.
268. Lord Kelvin (Sir William Thomson), "On the División of Space with Minimum Partitional Area", *Philosophical Magazine*, 1887, Vol. 24, No. 151, pp. 503
269. E. B. Matzke, *American journal of Botany*, 1946, Vol. 33, pp. 58.
270. C. H. Desch, *Journal of the Institute of Metals*, 1919, Vol. 22, pp. 241.
271. T. Gladman, "The physical Metallurgy of Microalloyed Steels", The Institute of Materials, The University Press, Cambridge, 1997, pp. 155-159.
272. G. Liu, "Applied stereology in materials science and engineering", *Journal of Microscopy*, 1993, Vol. 171, pp. 57-64.
273. J. D. Embury and R. M. Fisher, "The structure and properties of drawn pearlite", *Acta Metallurgica*, 1966, Vol. 14, pp. 147-159.
274. L. E. Samuels, "Metallographic Polishing by Mechanical Meted", 2ª Edición, Pitman, London, 1971.
275. F. G. Caballero, "Modelización de las transformaciones de fase en calentamiento continuo de aceros con microestructura inicial de ferrita, perlita y ferrita-perlita", Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (UCM), Madrid, 1999.
276. E. E. Underwood, "Quantitative Stereology", Addison-Wesley Reading, Massachussets, USA, 1970.
277. S. A. Saltikov, "Stereometric Metallography, 2ª Edición, Metallurgizdat, Moscú, Rusia, 1958.
278. E. E. Underwood, "Quantitative Stereology", Addison Wesley, USA, 1970, pp. 1.
279. G. F. Vander Voort, "Applied Metallography", Ed. G. F. Vandervoort, Van Nostrad Reinhold, NY, USA, 1986, pp. 72.
280. J. E. Hillard y J. W. Cahn, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1961, Vol. 221, pp. 344
281. Annual Book of ASTM Standards, "Standard Practice for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count", E 562-89.
282. L. Kaufman, S. V. Radcliffe y M. Cohen, *Diffusional Decomposition of Austenite*, Interscience Publishers, New York, NY, 1962, pp. 313.
283. R. H. Siller y R. B. McLellan, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineering*, 1969, Vol. 245, pp. 697-700.
284. R. H. Siller y R. B. McLellan, *Metallurgical Transactions*, 1970, Vol. 1, pp. 985.
285. H. K. D. H. Bhadeshia, "Diffusion of carbon in austenite", *Metal Science*, 1981, Vol. 15, pp. 477.
286. J. Krielaart, B. Sietsma y S. van der Zwaag, "Ferrite formation in Fe-C alloys during austenite decomposition under non-equilibrium interface conditions", *Materials Science and Engineering A*, 1997, Vol. A237, pp. 216-223.

287. J. Krielaart y S. van der Zwaag, "Kinetics of $\gamma \rightarrow \alpha$ phase transformation in Fe-Mn alloys containing low manganese", *Materials Science and Technology*, 1998, Vol. 14, pp. 10-18.
288. K. W. Andrews, "Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures", *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1965, Vol. 203, pp. 721-727.
289. R. T. De Hoff y F. H. Rhines, *Quantitative Stereology*, McGraw-Hill, New York, NY, 1968, pp. 93.
290. M. Avrami, "Kinetics of Phase Change I", *Journal of Chemical Physics*, 1939, Vol. 7, pp. 1103-1112.
291. M. Avrami, "Kinetics of Phase Change II", *Journal of Chemical Physics*, 1940, Vol. 8, pp. 212-224.
292. M. Lusk, G. Krauss y H.-J. Jou, *J. Phys. IV*, 1995, C8, pp. 279.
293. S. M. Hodson, *MTDATA, Metallurgical and Thermomechanical Databank*, National Physical Laboratory, Teddington, UK, (1989).
294. <http://www.npl.co.uk/npl/cmmt/mtdata/>
295. B. Sundman, B. Jansson y J. O. Anderson, *CALPHAD*, 1985, Vol. 9, pp. 153.
296. <http://www.thermocalc.com>
297. G. J. Shiflet, J. R. Bradley y H. I. Aaronson, "A Re-examination of the Thermodynamics of the Proeutectoid Ferrite Transformation in Fe-C Alloys", *Metallurgical Transactions A*, 1978, Vol. 9A, pp. 999-1008.
298. D. A. Porter y K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Chapman & Hall, Segunda Edición, U.K., 1992, pp. 116-122.
299. W. T. Read Jr., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill, New York, 1953.
300. V. Novikov, "Grain growth and control of microstructure and texture in polycrystalline materials", CRC press, 1997.
301. P. Maier, R. G. Faulkner, P. Spellward y J. R. Cowan, "Grain boundary segregation of phosphorus, manganese, and carbon in boiler shell weld material", *Materials Science and Technology*, 2001, Vol. 17, pp. 1377-1384.
302. K. T. Aust, "Selective segregation at grain boundaries", *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1974, vol. 13, pp. 133-143.
303. K. T. Aust y J. W. Rutter, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineering*, 1959, Vol. 215, pp.119.
304. D. McLean, "Dislocations, vacancies and solutes in grain boundaries", *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 13, 1974, pp. 145-153.
305. E. D. Hondros, *Interfaces Conference*, Ed. R. Gifkins, Butterworth, 1969, pp. 77.
306. D. Gupta, "Influence of Solute Segregation on Grain-Boundary Energy and Self-Diffusion", *Metallurgical Transactions A*, 1977, Vol. 8A, pp. 1431-1438.
307. D. McLean, *Grain Boundaries in Metals*, Oxford University Press, 1957, pp. 132.
308. R.D.K. Misra, "Grain Boundary Segregation of Phosphorus in Iron-Vanadium Alloys", *Acta Materialia*, 1996, Vol. 44, pp. 4367-4373.

309. H. Erhart y H. J. Grabke, "Equilibrium segregation of phosphorus at grain boundaries of Fe-P, Fe-C-P, Fe-Cr-P, and Fe-Cr-C-P", *Metal Science*, 1981, Vol. 15, pp. 401-408.
310. M. Guttman, Ph. Dumoulin y M. Wayman, "The Thermodynamics of Interactive Co-Segregation of Phosphorus and Alloying Elements in Iron and Temper-Brittle Steels", *Metallurgical Transactions A*, 1982, Vol. 13A, 1693-1711.
311. M. Guttman, "The link between equilibrium segregation and precipitation in ternary solutions exhibiting temper embrittlement", *Metal Science*, 1976, Vol. 10, pp. 337-341.
312. M. Enomoto, C. L. White y H. I. Aaronson, "Evaluation of the Effects of Segregation on Austenite Grain Boundary Energy in Fe-C-X Alloys", *Metallurgical Transactions A*, 1988, Vol. 19A, pp. 1807-1818.
313. J. Q. Clayton y J. F. Knott, "Phosphorus Segregation in austenite in Ni-Cr y Ni-Cr-Mn Steels", *Metal Science*, 1982, Vol. 16, pp. 145-152.
314. A. J. Craven, K. He, L. A. J. Garvie y T. N. Baker, "Complex Heterogeneous Precipitation in Titanium-Niobium Microalloyed Al-Killed HSLA Steels-I (Ti,Nb)(C,N) Particles", *Acta Materialia*, 2000, Vol. 48, pp. 3857-3868.
315. H. S. Zurob, C. R. Hutchinson, Y. Brechet y G. Pudrí, "Modeling recrystallization of microalloyed austenite: effect of coupling recovery, precipitation and recrystallization", *Acta Materialia*, 2002, Vol. 50, pp. 3075-3092.
316. L. E. Murr, *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*, Addison-Wesley, London, 1975.
317. P. R. Rios, "A Theory for Grain Boundary Pinning by Particles", *Acta Metallurgica*, 1987, Vol. 35, pp. 2805-2814.
318. H. Ohtani, F. Terasaki y T. Kunitake, "The microstructure and toughness of high tensile strength steels", *Transactions ISIJ*, 1972, Vol. 12, pp. 118-127.
319. F. J. Humphreys y M. Hatherly, "The Mobility and Migration of Grain Boundaries", *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Pergamon Press, Oxford, 1996, capítulo 4, pp. 85-126.
320. T. Siwecki, S. Zajac y G. Engberg, "Recrystallization Characteristics and Grain Growth Behaviour in Nb-(C-N)-Microalloyed Steels", *Proceedings of the 37th Mechanical Working and Steel Processing Conference*, 1996, 721-734.
321. M. J. Leap y E. L. Brown, "Crystallography of duplex AlN-Nb(CN) precipitates in 0,2% C Steel", *Scripta Materialia*, 2002, Vol. 47, pp. 793-797.
322. B. Dutta y C. M. Sellars, "Effect of composition and process variables on Nb(C,N) precipitation in niobium microalloyed austenite", *Materials Science and Technology*, 1987, Vol. 3, pp. 197-206.
323. E. J. Palmiere, C. I. Garcia y A. J. DeArdo, "Compositional and Microstructural Changes Which Attend Reheating and Grain Coarsening in Steels Containing Niobium", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1994, Vol. 25A, pp. 277-286.
324. H. Zou y J. S. Kirkaldy, "Niobium Carbide Precipitate growth in a Microalloyed Steel", *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1989, pp. 171-177.

325. S. Akamatsu, T. Senuma, M. Hasebe, "Generalized Nb(C,N) Precipitation Model Aplicable to Extra Low Carbon Steel", *ISIJ International*, 1992, Vol. 32, pp. 275-282.
326. S. G. Hong, H. J. Jun, K. B. Kang y C. G. Park, "Evolution of precipitates in the Nb-Ti-V microalloyed HSLA steels during reheating", *Scripta Materialia*, 2003, Vol. 48, pp. 1201-1206.
327. R. C. Hudd, A. Jones y M. N. Kale, *Journal of the iron and Steel Institute*, 1971, Vol. 209, pp. 121.
328. M. R. Spiegel y L. Abellanas, *Fórmulas y Tablas de Matemática Aplicada*, McGraw-Hill, Madrid, 1988, pp. 77.
329. W. Ostwald, *Analytische Chemie*, Engelmann, Leipzig, 1901, pp. 23.
330. I. M. Lifshitz y V. V. Slyozov, "The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions", *Journal of Phys. Chem. Of Solids*, 1961, Vol. 19, pp. 35-50.
331. C. Wagner, *Z. Electrochem.*, 1961, Vol. 65, pp. 581.
332. O. M. Todes, *Z. Fiz. Khim*, Vol. 20, 1946, pp. 629.
333. O. M. Todes y V. V. Khrushchev, *Z. Fiz. Khim*, 1947, Vol. 21, pp. 301
334. G. W. Greenwood, "The Growth of dispersed precipitates in solutions" *Acta Metallurgica*, 1956, Vol. 4, pp. 243-248.
335. R. D. Vengrenovitch, "On the Ostwald Ripening Theory", *Acta Metallurgica*, 1982, Vol. 30, pp. 1079-1086.
336. A. J. Ardell, "Precipitate coarsening in solids: modern theories, chronic disagreement with experiment", *Phase Transformations '87*, Ed. By G. W. Lorimer, The institute of Metals, pp. 485-494.
337. L. C. Brown, "A New Examination of Volume Fraction Effects During Particle Coarsening", *Acta Metallurgica et Materialia*, 1992, Vol. 40, pp. 1293-1303.
338. A. J. Ardell, *Acta Metallurgica*, 1972, Vol. 20, pp. 950.
339. J. A. Marquese y J. Ross, *Journal of Chem. Phys.*, 1983, Vol. 79, pp. 373.
340. T. Siwecki, S. Zajac y G. Engberg, "Recrystallization characteristics and grain growth behaviour in Nb-(C-N)-Microalloyed steels", *Proceedings of the 37th Mechanical Working and Steel Processing Conference*, 1996, pp. 721-734.
341. B. A. Lindsley y A. R. Marder, "The Morphology and Coarsening Kinetics of Spheroidized Fe-C Binary Alloys", *Acta Materialia*, 1998, Vol. 46, pp. 341-351.
342. M. Hillert y B. Sundman, "A Treatment of the solute Drag on Moving Grain Boundaries and Phase Interfaces in Binary Alloys", *Acta Materialia*, 1976, Vol. 24, pp. 731-743.
343. J. Agren, "A simplified treatment of the transition from diffusion controlled to diffusion-less growth", *Acta Metallurgica*, 1989, Vol. 37, pp. 181-189.
344. M. Suehiro, Z.-K. Liu y J. Agren, "Effect of Niobium on Massive Transformation in Ultra Low Carbon Steels: a Solute Drag Treatment", *Acta Materialia*, 1996, Vol. 44, pp. 4241-4251.
345. M. Suehiro, Z. K. Liu y J. Agren, "A Mathematical model for the solute drag effect on recrystallization", *Acta Metallurgica and Materialia*, 1998, Vol. 29, pp. 1029-1034.
346. M. Suehiro, "An Analysis of the Solute Drag Effect of Nb on Recrystallization of Ultra Low Carbon Steel", *ISIJ International*, 1998, Vol. 38, pp. 547-552.

347. H. S. Zurob, Y. Brechet y G. Purdy, "A Model for the Competition of Precipitation and Recrystallization in Deformed Austenite", *Acta Materialia*, 2001, Vol. 49, pp. 4183-4190.
348. T. Nishizawa, "Thermodynamics of Micro-Alloying", *Materials Transactions*, 2001, Vol. 42, pp. 2027-2032.
349. S. F. Medina, A. Quispe, P. Valles, J. L. Banos, "Recrystallization-Precipitation Interaction Study of Two Medium Carbon Niobium Microalloyed Steels" *ISIJ International*, 1999, Vol. 39, pp. 913-
350. S. F. Medina, C. A. Hernández, "General expression of the Zener-Hollomon parameter as a function of the chemical composition of low alloy and microalloyed steels", *Acta Materialia*, 1996, Vol. 44, pp. 137-148
351. S. F. Medina, C. A. Hernández, "The influence of chemical composition on peak strain of deformed austenite in low alloy and microalloyed steels", *Acta Materialia*, 1996, Vol. 44, pp. 149-154
352. S. F. Medina, C. A. Hernández, J. Ruiz, "Modelling austenite flow curves in low alloy and microalloyed steels", *Acta Materialia*, 1996, Vol. 44, pp. 155-163
353. M. Enomoto, "Influence of Solute Drag on the Growth of Proeutectoid Ferrite in Fe-C-Mn Alloy", *Acta Materialia*, 1999, Vol. 47, pp. 3533-3540.
354. T. A. Kop, J. Sietsma, S. Van Der Zwaag, "Dilatometric análisis of phase transformations in hypo-eutectoid steels", *Journal of Materials Science*, 2001, Vol. 36, pp. 519-526.
355. J. Z. Zhao, C. Mesplont y B. C. Cooman, "Model for extracting phase transformation kinetics from dilatometry measurements for multistep transformations", *Materials Science and Technology*, 2002, Vol. 18, pp. 1115-1120.
356. Z. K. Liu "Theoric calculation of ferrite growth in supersaturated austenite in Fe-C alloy", *Acta Materialia*, 1996, Vol. 44, pp. 3855-3867.
357. C. Hastings Jr., *Approximations for Digital Computers*, Princeton University Press, Princeton, N. J., 1955.
358. M. R. Spiegel y L. Avellanas, *Fórmulas y Tablas de Matemática Aplicada*, Mc Graw-Hill, 1988, pp. 68-69.
359. C. H. Edwards y D. E. Penney, "Métodos Numéricos", Capítulo 6, *Ecuaciones Diferenciales Elementales con Aplicaciones*, Prentice Hall, 1985, pp. 431-476.

APÉNDICES

APÉNDICE A. MÉTODOS NUMÉRICOS.....	219
▪ APROXIMACIÓN RACIONAL DE 4º GRADO DE HASTINGS.....	220
▪ FÓRMULA DEL TRAPECIO.....	222
▪ FÓRMULA DE <i>SIMPSON</i> PARA N PAR.....	223
▪ MÉTODO DE <i>EULER</i>	224
▪ MÉTODO DE <i>RUNGE-KUTTA</i>	226
 APÉNDICE B. PROGRAMAS DE FORTRAN.....	 229
▪ CALCULO DE LA FRACCIÓN DE VOLUMEN DE AUSTENITA FORMADA A PARTIR DE PERLITA. CÁLCULO DEL NÚMERO DE NÚCLEOS FORMADOS.....	230
▪ CÁLCULO DE LA FRACCIÓN DE VOLUMEN DE AUSTENITA FORMADA A PARTIR DE LA FERRITA. CÁLCULO DEL TAMAÑO DE GRANO AUSTENÍTICO EN LA TEMPERATURA Ac_3	236
▪ CÁLCULO DEL TAMAÑO DE GRANO AUSTENÍTICO POR ENCIMA DE LA TEMPERATURA Ac_3	242

APÉNDICE A.

MÉTODOS NUMÉRICOS

El teorema fundamental de cálculo supone que toda función continua h en un intervalo abierto I tiene una antiderivada g definida en I . Entonces, $y = g(T)$ es una solución de la ecuación diferencial $y' = h(T)$. Pero aún cuando $f(T)$ sea una función sencilla y conocida, la función $g(T)$ puede no serlo. Encontrar una solución particular de una ecuación particular no es, en la mayoría de las aplicaciones, más que un medio para alcanzar un fin. La meta es poder predecir la fracción de volumen de una fase, tamaño de grano de la fase o propiedad mecánica asociada a una microestructura dada con cierto grado de exactitud. Los resultados numéricos nos permiten obtener valores dentro del intervalo I con una precisión suficientemente buena como para conocer la forma de la curva o la tendencia que sigue la solución exacta $g(T)$.

Existen diversos métodos numéricos. La utilización de uno u otro dependerá del grado de precisión que demande la solución del problema que se esté abordando.

APROXIMACIÓN RACIONAL DE 4º GRADO DE HASTINGS

Esta aproximación permite calcular de una forma muy precisa el valor de una integral definida por:

$$H = \int_{T_0}^T K_0 \exp\left(-\frac{Q}{\Delta T}\right) dT \quad (\text{A1.1})$$

$$W = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{Q}{T - T_0} \quad (\text{A1.2})$$

con T_0 un parámetro constante.

$$dT = -\frac{Q}{W^2} dW \quad (\text{A1.3})$$

Introducimos (A1.2) y (A1.3) en (A1.1)

$$H = -K_0 Q \int_{\infty}^W \left[\frac{\exp(-W)}{W^2} \right] dW = K_0 Q \int_W^{\infty} \left[\frac{\exp(-W)}{W^2} \right] dW = K_0 Q \left[\frac{\exp(-W)}{W} + E_i(-W) \right] \quad (\text{A1.4})$$

En esta ecuación, la función $E_i(-W)$ se conoce como función integral exponencial, y es igual a:

$$E_i(-W) = -\int_W^{\infty} \left[\frac{\exp(-W)}{W} \right] dW \quad (\text{A1.5})$$

Aunque esta función no se puede resolver analíticamente, existen algunas aproximaciones a ella. Si utilizamos la aproximación racional de 4º grado de *Hastings* [357], que permite una precisión de 10^{-4} %, la *expresión A1.4* se podría escribir como,

$$H = (K_0 Q) \left[\frac{\exp(-W)}{W^2} \right] \left[\frac{a_1 W^4 + a_2 W^3 + a_3 W^2 + a_4 W}{W^4 + b_1 W^3 + b_2 W^2 + b_3 W + b_4} \right] \quad (\text{A1.6})$$

En esta expresión, los parámetros a_i y b_i toman los siguientes valores,

$$\begin{aligned}
 a_1 &= 0,999993605 \\
 a_2 &= 7,5739391756 \\
 a_3 &= 12,4648921902 \\
 a_4 &= 3,6907231885
 \end{aligned}
 \tag{A1.7}$$

$$\begin{aligned}
 b_1 &= 9,5733223454 \\
 b_2 &= 25,6329561486 \\
 b_3 &= 21,0996530827 \\
 b_4 &= 3,9584969228
 \end{aligned}
 \tag{A1.8}$$

Deshacemos el cambio de variable definido por la *ecuación A1.2* para obtener la expresión final que nos da un valor aproximado de la integral dada por la *expresión A1.1*:

$$H = \left[K_0 \exp\left(-\frac{Q}{\Delta T}\right) \right] \left(\frac{T^2}{Q} \right) \left[\frac{a_1 \left(\frac{Q}{\Delta T}\right)^4 + a_2 \left(\frac{Q}{\Delta T}\right)^3 + a_3 \left(\frac{Q}{\Delta T}\right)^2 + a_4 \left(\frac{Q}{\Delta T}\right)}{\left(\frac{Q}{\Delta T}\right)^4 + b_1 \left(\frac{Q}{\Delta T}\right)^3 + b_2 \left(\frac{Q}{\Delta T}\right)^2 + b_3 \left(\frac{Q}{\Delta T}\right) + b_4} \right]
 \tag{A1.9}$$

FÓRMULA DEL TRAPECIO

Al igual que en el apartado anterior queremos calcular un valor aproximado de la integral definida por la *ecuación A1.1*. El método del trapezio consiste en dividir el intervalo de integración (T_0, T) en N intervalos de longitud $l = (T - T_0)/N$ para obtener $N + 1$ puntos igualmente espaciados $a = T_0, T_1, \dots, T_N$. El tamaño de paso l es el parámetro principal de cualquier método numérico. El método consiste en aproximar el integrando de la *ecuación A1.10* entre dos de estos puntos consecutivos (T_{j-1}, T_j) mediante un segmento de línea. Así se formarán N trapezoides. La suma de las áreas de cada uno de estos trapezoides será aproximadamente igual al área bajo la curva entre los puntos (T, T_0) de la función:

$$h(T) = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{\Delta T}\right) \quad (\text{A1.10})$$

Si en el intervalo (T, T_0) que hemos subdividido, hacemos la suma de todas las áreas de los trapezoides que componen el área bajo la curva definida por la *ecuación A1.10*, la *ecuación A1.1* se escribiría como:

$$H = \int_{T_0}^T h(T) dT = \left(\frac{l}{2}\right) [h(T_0) + 2h(T_1) + 2h(T_2) + \dots + 2h(T_{N-1}) + h(T_N)] \quad (\text{A1.11})$$

De una forma más compacta, la *ecuación A1.12* se podría escribir [358, 359]:

$$H = \int_{T_0}^T h(T) dT = \left(\frac{l}{2}\right) \left[h(T_0) + h(T_N) + 2 \sum_{j=1}^{N-1} h(T_j) \right] \quad (\text{A1.12})$$

FÓRMULA DE SIMPSON PARA N PAR

Nos permite obtener una solución de la ecuación definida por la *expresión A1.1* al igual que la fórmula del trapecio, sólo que en este caso, el resultado es más preciso. Esta fórmula también es conocida como la fórmula de la parábola porque se basa en aproximar el integrando entre dos puntos que definen un subintervalo mediante una parábola o curva cuadrática. En este caso, como se necesitan tres puntos para construir una parábola, el número de pasos (N) en que dividamos el intervalo de integración (T_0, T) debe ser par ($l = (T - T_0)/N$). El resultado de la integración será igual a la suma de las áreas bajo los N arcos de parábola en que hemos dividido la integración.

Tomemos tres puntos, T_{N-1}, T_N, T_{N+1} , del intervalo de integración. La distancia entre T_{N-1} y T_{N+1} es $2l$. Si integramos la función $h(T)$ en este intervalo de puntos, obtenemos:

$$H = \int_{T_{N-1}}^{T_{N+1}} h(T) dT = \left(\frac{l}{3} \right) [h(T_{N-1}) + 4h(T_N) + h(T_{N+1})] \quad (\text{A1.13})$$

Si tenemos en cuenta los N pasos en que hemos dividido el intervalo de integración:

$$H = \int_{T_0}^T h(T) dT = \left(\frac{l}{3} \right) [h(T_0) + 4h(T_1) + 2h(T_2) + 4h(T_3) + \dots + 2h(T_{N-2}) + 4h(T_{N-1}) + h(T_N)] \quad (\text{A1.14})$$

Expresado de una forma más compacta [358, 359]:

$$H = \int_{T_0}^T h(T) dT = \left(\frac{l}{3} \right) \left[h(T_0) + h(T_N) + 2 \sum_{J=1}^{\frac{N-1}{2}} h(T_{2J}) + 4 \sum_{J=1}^{\frac{N}{2}} h(T_{2J-1}) \right] \quad (\text{A1.15})$$

MÉTODO DE EULER

Hablamos inicialmente del método de *Euler* para ayudar a entender mejor el método de *Runge-Kutta* que se expone a continuación de éste. El método de *Euler* nos permite obtener una solución aproximada a un problema de valores iniciales como el que se presenta en las ecuaciones A1.16 y A1.17. La ecuación A1.1 es equivalente al problema de valores iniciales:

$$\frac{dH}{dT} = H' = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{\Delta T}\right) = h(T, H) \quad (\text{A1.16})$$

$$H(T_0) = H_0 \quad (\text{A1.17})$$

Por ejemplo, en el caso especial que se describe en el apartado 3.1.1.1.2.3. de este trabajo de investigación, tenemos que resolver el problema de valores iniciales:

$$\frac{dH}{dT} = \frac{K_0}{T} \exp\left(-\frac{Q}{\Delta T}\right) \quad (\text{A1.18})$$

$$H(Ac_1) = 0 \quad (\text{A1.19})$$

Igual que para el método del trapecio subdividimos el intervalo de integración (T, T_0) en N intervalos de longitud $l = (T - T_0)/N$ para obtener $N + 1$ puntos igualmente espaciados. De nuevo, el tamaño de paso l es el parámetro principal del método de *Runge-Kutta*. Designamos a los puntos que subdividen el intervalo (T_0, T) mediante $a = T_0, T_1, \dots, T_N$. El N -ésimo punto vendrá dado por $T_N = a + Nl$. Denotaremos por:

$$g_N = g(T_N) = g(a + Nl) \quad (\text{A1.20})$$

el valor exacto en el punto T_N de la solución particular (desconocida) $H = g(T)$ del problema de valores iniciales definido por las ecuaciones A1.1)-A1.17. El objetivo es encontrar aproximaciones aceptables H_1, H_2, \dots, H_N de los valores g_1, g_2, \dots, g_N , de modo que:

$$H_N \approx g_N = g(T_N) = g(a + Nl) \quad (\text{A1.21})$$

para $N = 0, 1, 2, \dots$. De acuerdo con la condiciones iniciales:

$$H_0 = g_0 = g(a) = g(T_0) \quad (\text{A1.22})$$

Conocido H_0 , ahora queremos calcular la aproximación H_1 de $g_1 = g(T_1)$. Por el teorema del valor medio, si g es continua y diferenciable en el intervalo $(T, T + l)$, entonces g satisface las hipótesis del teorema del valor medio, el cual implica que:

$$g(T + l) - g(T) = lg'(z) \quad (\text{A1.23})$$

para algún z contenido en el intervalo $(T, T + l)$. De la *expresión* A1.23, despejamos:

$$g(T + l) = g(T) + lg'(z) \quad (\text{A1.24})$$

Si l es un número positivo muy pequeño y g' es continua entonces $g'(T)$ será una buena aproximación de $g'(z)$ (puesto que z estaría cerca de T) y con ello obtenemos la fórmula de aproximación lineal del cálculo elemental:

$$g(T + l) = g(T) + lg'(T) \quad (\text{A1.25})$$

Sabemos que $T_1 = T_0 + l$, por tanto:

$$g_1 = g(T_1) = g(T_0 + l) \approx g(T_0) + lg'(T_0) \quad (\text{A1.26})$$

Teniendo en cuenta (A1.23) y que $g'(T_0) = h(T_0, g(T_0)) = h(T_0, H_0)$ (ya que $g(T)$ es una solución exacta del problema de valores iniciales definido por las *ecuaciones* A1.15-A1.17), la *ecuación* A1.26 queda:

$$g_1 \approx H_0 + lh(T_0, H_0) = H_1 \quad (\text{A1.27})$$

A partir de la *expresión* A1.25, de forma general:

$$g_N \approx H_N = H_{N-1} + lh(T_{N-1}, H_{N-1}) \quad (\text{A1.28})$$

Hasta aquí, el método utilizado para calcular las aproximaciones sucesivas H_1, H_2, \dots, H_N de los valores g_1, g_2, \dots, g_N , de la solución exacta $H = g(T)$ en los puntos T_0, T_1, \dots, T_N , respectivamente, se conoce como el “*Método de Euler*”. Existen tres fuentes de error que harán que la aproximación H_N de g_N no sea fiable para valores grandes de N . La primera es el error inherente en la fórmula de aproximación lineal dado por la *ecuación A1.25*. La segunda, hay un error acumulado implicado al reemplazar $h(T_N, g_N)$ por $h(T_N, H_N)$ en cada paso. Por último, la computadora (el ordenador o calculadora) utilizada en los cálculos contribuye con errores de redondeo en cada paso debido a que sólo puede manejar un número finito de cifras en cada cálculo. El error asociado a este método numérico se puede estimar a partir de:

$$|H_N - g(T_N)| \leq Cl \tag{A1.29}$$

donde C es una constante que depende de la función $h(T, H)$ y del intervalo de integración (T_0, T) , pero no del tamaño de paso l . Como se puede observar el error es del orden de l . Podemos obtener cualquier grado de exactitud que queramos escogiendo un valor de l suficientemente pequeño.

Existen diversos métodos que intentan mejorar el resultado obtenido por el método de *Euler* y que no son más que meros refinamientos o extensiones de este método: 1) Método de *Euler* mejorado; 2) Método de la serie de *Taylor* de tres términos o 3) Método de *Runge-Kutta*. A continuación describiremos el tercer método por tener un orden de precisión más elevado que el de los otros métodos numéricos. El tratamiento teórico y aplicaciones prácticas de estos métodos de cálculo numérico se pueden encontrar, por ejemplo, en el libro de Edwards y Penney sobre ecuaciones diferenciales elementales [359]

MÉTODO DE RUNGE-KUTTA

El método de *Runge-Kutta* se llama de esta forma en honor a los matemáticos alemanes *Carl Runge* (1856-1927) y *Wilhelm Kutta* (1867-1944). Intentamos obtener una solución aproximada a un problema de valores iniciales representado por las ecuaciones A1.16-A1.17 de una forma más aproximada que el método de *Euler*.

Partimos de la situación en la que hemos calculado las aproximaciones sucesivas H_1, H_2, \dots, H_N de los valores g_1, g_2, \dots, g_N y queremos calcular la $H_{N+1} \approx g(T_{N+1})$. Por el teorema fundamental del cálculo:

$$g(T_{N+1}) - g(T_N) = \int_{T_N}^{T_{N+1}} g'(T) dT = \int_{T_N}^{T_N+l} g'(T) dT \quad (\text{A1.30})$$

Aplicamos la regla de *Simpson* para la integración numérica (para aplicar *Simpson* es necesario que el número de subintervalos o pasos sea par; por lo tanto, es necesario subdividir a su vez el intervalo $[T_N, T_N + l]$, en dos partes separadas por tres puntos equidistantes, $(T_N, T_N + l/2, T_N + l)$, de tal forma que el número de subintervalos sea par):

$$g(T_{N+1}) - g(T_N) \approx \frac{l}{6} [g'(T_N) + 4g'(T_N + l/2) + g'(T_{N+1})] \quad (\text{A1.31})$$

Por tanto,

$$H_{N+1} \approx H_N + \frac{l}{6} [g'(T_N) + 2g'(T_N + l/2) + 2g'(T_N + l/2) + g'(T_{N+1})] \quad (\text{A1.32})$$

El tercer término de la ecuación (A1.32) se ha separado en dos, porque en este método se aproxima la pendiente de $g'(T + l/2)$ de $y = g(T)$ en el punto medio $T_N + l/2$ del intervalo $[T_N, T_{N+1}]$ de dos maneras distintas. Como $g(T)$ es una solución exacta del problema de valores iniciales definido por las ecuaciones A1.16-A1.17, podemos sustituir las pendientes de la ecuación A1.32 por:

$$g'(T_N) \approx h(T_N, H_N) = K_{N1} \quad (\text{A1.33})$$

$$g'(T_N + l/2) \approx h(T_N + l/2, H_N + lK_{N1}/2) = K_{N2} \quad (\text{A1.34})$$

$$g'(T_N + l/2) \approx h(T_N + l/2, H_N + lK_{N2}/2) = K_{N3} \quad (\text{A1.35})$$

$$g'(T_{N+1}) \approx h(T_{N+1}, H_N + lK_{N3}) = K_{N4} \quad (\text{A1.36})$$

Sustituimos las ecuaciones A1.33-A1.36 en A1.32 para obtener:

$$H_{N+1} \approx H_N + \frac{l}{6} [K_{N1} + 2K_{N2} + 2K_{N3} + K_{N4}] \quad (\text{A1.37})$$

El uso de esta fórmula para el cálculo de las aproximaciones sucesivas H_1, H_2, \dots, H_N constituye el “Método de Runge-Kutta de 4º orden”. El error asociado a este método numérico es:

$$|H_N - g(T_N)| \leq Cl^4 \quad (\text{A1.38})$$

El tamaño de paso l en el método de *Euler*, para obtener el mismo orden de error que con este método, debe ser mucho menor. El número de iteraciones que necesita el método de *Euler* para obtener el mismo grado de precisión que el de *Runge-Kutta* es mucho mayor.

APÉNDICE B.

PROGRAMAS DE FORTRAN

En este apéndice se va a suministrar el código fuente en lenguaje de programación Fortran de los programas informáticos realizados para obtener los cálculos teóricos del *Capítulo 3*, que han sido presentados en el *Capítulo 4* de este trabajo de investigación.

CALCULO DE LA FRACCIÓN DE VOLUMEN DE AUSTENITA FORMADA A PARTIR DE LA PERLITA. CÁLCULO DEL NÚMERO DE NÚCLEOS FORMADOS

```

#####
!PROGRAMA PARA CALCULAR LA FRACCIÓN DE AUSTENITA TRANSFORMADA DURANTE
UN
!CALENTAMIENTO CONTINUO PARTIENDO DE UNA MICROESTRUCTURA INICIAL DE
PERLITA
#####
!
!##### PROGRAMA PRINCIPAL #####
!
!                                "Fracciondevolumen"
!#####
!
Program Fracciondevolumen
Implicit None
!
!#####
!DEFINIMOS LAS VARIABLES
!#####
!
!Temperaturas críticas en Grados Kelvin, K
Double precision Ae1, Ac1, Acp
!Temperatura hasta la que vamos a realizar los cálculos (K)
Double precision, parameter :: TF = 1104.8700003623961D+00
!Velocidad de calentamiento (K/s)
Double precision HR
!Fracción de volumen inicial de perlita
Double precision P0
!Espaciado interlaminar (mm)
Double precision SP
!Longitud de borde de intercara de colonia (mm)
Double precision AP
!Composición del acero
Double precision C, Mn, Si, P, S, Cu, Cr, Ni, Nitro, Nb, Al, Mo, W
!Fracción de voluen de austenita transformada en cada intervalo de integración
Double precision, dimension (:), allocatable :: FVP
!Fracción de volumen total
Double precision, dimension (:), allocatable :: FVT
!Temperatura superior de cada intervalo de integración
Double precision, dimension (:), allocatable :: TS
Double precision, dimension (:), allocatable :: NVT
Double precision, dimension (:), allocatable :: NV
Double precision, dimension (:), allocatable :: RT
Double precision, dimension (:), allocatable :: R

!Número de partes en que subdividimos el intervalo de integración [Ac1, T]
Integer : I
!Anchura de cada intervalo
Double precision : H
!Contador
Integer J
!
!#####
!ABRIMOS EL ARCHIVO "INPUTBS1". CONTIENE: COMPOSICIÓN, MORFOLGÍA DE LA
PERLITA,
!FRACCIÓN DE VOLUMEN INICIAL DE PERLITA, VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO
!#####
!

```

```

Open (UNIT = 5, FILE = 'inputBS1.txt')
Read (5,*) C      !Carbono en % peso
Read (5,*) Mn     !Manganeso en % peso

Read (5,*) Si     !Silicio en % peso
Read (5,*) P      !Fósforo en % peso
Read (5,*) S      !Azufre en % peso
Read (5,*) Cu     !Cobre en % peso
Read (5,*) Cr     !Cromo en % peso
Read (5,*) Ni     !Niquel en % peso
Read (5,*) Nitro  !Nitrógeno en % peso
Read (5,*) Nb     !Niobio en % peso
Read (5,*) Al     !Aluminio en % peso
Read (5,*) Mo     !Molibdeno en % peso
Read (5,*) W      !Wolframio en % peso
Read (5,*) P0     !Fracción de volumen de perlita
Read (5,*) SP     !Espaciado interlaminar en mm
Read (5,*) AP     !Longitud de borde de intercara de colonia en mm
Read (5,*) HR     !Velocidad de calentamiento, K/s
!
!#####
!ASIGNAMOS VALORES A ALGUNAS DE LAS VARIABLES
!#####
!
Ae1 = 723-10.7*Mn-16.9*Ni+29.1*Si+16.9*Cr+6.38*W+273.0  !Andrews, °C
Ac1=Ae1
!
I = 120
H = (TF-AC1)/I
!
!#####
!ASIGNAMOS DIMENSION AL VECTOR FRACCIÓN DE VOLUMEN DE AUSTENITA Y
!A LA CORRESPONDIENTE TEMPERATURA A LA QUE AL MIDAMOS
!SERÁ TAN GRANDE COMO EL NÚMERO DE INTERVALOS DE INTEGRACIÓN
!#####
!
Allocate (FVP(I))
Allocate (FVT(I))
Allocate (TS(I))
Allocate (NVT(I))
Allocate (NV(I))
Allocate (RT(I))
Allocate (R(I))
!
!#####
!CREAMOS ARCHIVOS PARA EL OUTPUT DEL PROGRAMA
!#####
!
Open (UNIT = 5, FILE = 'FVP.txt')
Open (UNIT = 6, FILE = 'T.txt')
Open (UNIT = 7, FILE = 'FVT.txt')
Open (UNIT = 8, FILE = 'NV.txt')
Open (UNIT = 9, FILE = 'R.txt')
Write (5, 109)
Write (5, 112)
Write (6, 110)
Write (6, 112)
Write (7, 111)
Write (7, 112)
Write (8, 114)

```

```
Write (8, 112)
Write (9, 115)
Write (9, 112)
!
!#####
!LLAMAMOS A LA SUBROUTINA EN LA QUE HEMOS CALCULADO LA FRACCIÓN DE
!VOLUMEN DE AUSTENITA PROCEDENTE DE LA PERLITA
!#####
!
Call FraccionVolumenPerlita (FVP, NV, R, Ac1, Acp, P0, SP, AP, HR, I, H)
!
Do J = 1, I-1
!
    FVT (J)= P0 * (1.0-Dexp(-FVP(J)**4.0))

    TS (J)=Ac1+(J*H)

    NVT (J) = NV (J)

    RT (J) = R (J)

!
!    ALMACENAMOS LOS RESULTADOS EN LOS ARCHIVOS OUTPUT
Write (5, 113) FVP (J)
Write (6, 113) TS (J)
Write (7, 113) FVT (J)
Write (8, 113) NVT (J)
Write (9, 113) RT (J)

!
!VISUALIZAMOS EL RESULTADO POR PANTALLA
!
Print *, J
Write (*, 109)
Write (*, 112)
Write (*, 113) FVP (J)
Write (*, 110)
Write (*, 112)
Write (*, 113) TS (J)
Write (*, 111)
Write (*, 112)
Write (*, 113) FVT (J)

End Do
!
Close (6)
Close (7)
!
!#####
!DECLARAMOS LOS FORMATOS QUE VAMOS A UTILIZAR DURANTE EL PROGRAMA
!#####
!
109 Format (' Austenita extendida')
110 Format (' Temperatura')
111 Format (' Austenita')
112 Format ('-----')
113 Format (E14.8)
114 Format (' NV')
115 Format (' R')
!
End Program Fracciondevolumen
!
```

```

#####
!FUNCIÓN FV QUE RESOLVEMOS NUMÉRICAMENTE POR RUNGE-KUTTA DE 4º ORDEN
#####
!
Double Precision Function FV (TT, Ac1, Acp, SP, AP, HR)
!
Double precision :: CN, CG
!Morfología de la perlita
Double Precision, Intent (In) :: SP, AP      !mm
!Velocidad de calentamiento y AC1 (K)
Double Precision, Intent (In) :: HR, Ac1, Acp
!Constante de los gases ideales
Double precision, parameter :: R=8.31      !J*K
!Número PI
Double precision, parameter :: PI=3.141592654
!Variable temperatura, es variable interna
Double precision, Intent (In) :: TT      !K
!Ritmo de nucleación
Double precision :: N
!Lugares de nucleación por unidad de volumen de perlita
Double precision :: Nc
!
Open (UNIT = 11, FILE = 'TT.txt')
!
!FUNCIÓN DE CRECIMIENTO
CG=0.726*(HR**0.75)
G=(7.0d-8*CG/SP)*exp(-29.7/(TT-Ac1))
!
!FUNCIÓN DE NUCLEACIÓN
CN=0.273*(HR**0.8)   !BS1
!Número de lugares de nucleación por unidad de volumen de perlita
Nc=1/((AP**2.0)*SP)
N=1.378d-12*CN*(Nc**2.0)*exp(-25.38/(TT-Ac1))

!Función que integramos en el continuo para obtener Fv austenita
FV=((PI/3.0)**0.25)*((N*(G**3))**0.25)/HR
!
Write (11, 116) TT
!
!FORMATOS
121 Format (' Temperatura')
117 Format ('-----')
116 Format (E14.8)
!
End Function FV
!
##### INICIO SUBROUTINA #####
!SUBROUTINA DONDE VAMOS A CALCULAR NUMERICAMENTE POR RUNGE-KUTTA LA
FUNCIÓN QUE HEMOS DEFINIDO ANTERIORMENTE, FV
#####
!
Subroutine FraccionVolumenPerlita (FVP, NV, R, Ac1, Acp, P0, SP, AP, HR, I, H)
!
Implicit None
!
!-----
!Declaramos los argumentos ficticios de la Subrutina
!-----
!
Double Precision, Intent (In) :: Ac1, Acp, SP, AP, HR, P0

```

```

Integer, Intent (In) :: I
Double Precision, Intent (In) :: H
Double Precision, Dimension (I) :: FVP
Intent (Out) :: FVP
Double Precision, Dimension (I) :: NV
Intent (Out) :: NV
Double precision :: NV1
Double Precision, Dimension (I) :: R
Intent (Out) :: R
Double precision :: R1
!
!-----
!Declaramos las variables internas de la Subrutina
!-----
!
!Función que vamos a calcular por Runge-Kutta
Double Precision, External :: FV
!Devuelve valores parciales de fracción de volumen cada bucle I
Double Precision FP, FP1
!Funciones de Runge-Kutta
Double Precision K1, K11, K111, K2, K22, K222, K3, K33, K333, K4, K44, K444
!Número de veces que subdividimos cada intervalo N
Integer :: J
!Variables relacionadas con la temperatura
Double precision :: TT
!Constante de ajuste función de nucleación
Double precision :: CN, CG
!
!Valores iniciales
TT=AC1+H
FP=0
NV1=0
R1=0

CG=0.726*(HR**0.75)
CN=0.273*(HR**0.75)

Do J=1, I

    If (TT==AC1) Then
        !En TT=AC1, Q/(TT-Ac1) diverge
        K1=0
    Else
        K1 = FV(TT, Ac1, Acp, SP, AP, HR)
    End if

    K2 = FV(TT+H/2, Ac1, Acp, SP, AP, HR)
    K3 = FV(TT+H/2, Ac1, Acp, SP, AP, HR)
    K4 = FV(TT+H, Ac1, Acp, SP, AP, HR)

    FP = FP + (H/6.0)*(K1+2.0*K2+2.0*K3+K4)
    FVP (J) = FP
    FP1 = P0 * (1.0-Dexp(-FVP(J)**4.0))

    !NÚMERO DE NÚCLEOS POR UNIDAD DE VOLUMEN

    K11 = (P0/(1-P0))*(P0-FP1)*CN*(1.378d-12/((SP*AP*AP)**2.0))*Dexp(-25.38D+00/(TT-AC1))
    K22=(P0/(1-P0))*(P0-FP1)*CN*(1.378d-12/((SP*AP*AP)**2.0))*Dexp(-
25.38D+00/((TT+(H/2))-AC1))

```

```

      K33=(P0/(1-P0))*(P0-FP1)*CN*(1.378d-12/((SP*AP*AP)**2.0))*Dexp(-
25.38D+00/((TT+(H/2))-AC1))
      K44 = (P0/(1-P0))*(P0-FP1)*CN*(1.378d-12/((SP*AP*AP)**2.0))*Dexp(-25.38D+00/((TT+H)-
AC1))
      Nv1 = Nv1 + (H/6.0)*(K11+2*K22+2*K33+K44)
      Nv (J) = Nv1
      !
      !RADIO DE LOS NÚCLEOS AUSTENÍTICOS
      !
      K111=(P0-FP1)*(CG*7.0d-07/(SP**1.0))*Dexp(-29.7d+00/(TT-AC1))/(2*((TT-
AC1)**0.5)*(HR**0.5))
      K222=(P0-FP1)*(CG*7.0d-07/(SP**1.0))*Dexp(-29.7d+00/((TT+(H/2.0))-
AC1))/(2*((TT+(H/2.0))-&
&AC1)**0.5)*(HR**0.5))
      K333=(P0-FP1)*(CG*7.0d-07/(SP**1.0))*Dexp(-29.7d+00/((TT+(H/2.0))-
AC1))/(2*((TT+(H/2.0))-&
&AC1)**0.5)*(HR**0.5))
      K444=(P0-FP1)*(CG*7.0d-07/(SP**1.0))*Dexp(-29.7d+00/((TT+H)-AC1))/(2*((TT+H)-
C1)**0.5)*(HR**0.5))
      !
      R1 = R1 + (H/6.0)*(K111+2*K222+2*K333+K444)
      R (J) = R1
      !
      !Aumentamos la temperatura en H para el siguiente bucle.
      TT=TT+H
      !
End Do
!
End Subroutine FraccionVolumenPerlita
!
!***** FIN SUBROUTINA *****

```

CALCULO DE LA FRACCIÓN DE VOLUMEN DE AUSTENITA FORMADA A PARTIR DE LA FERRITA. CÁLCULO DEL TAMAÑO DE GRANO AUSTENÍTICO EN AC3

```
#####
! PROGRAMA PARA CALCULAR LA FRACCIÓN DE VOLUMEN DE AUSTENITA
! TRANSFORMADA A PARTIR DE UNA MICROESTRUCTURA DE FERRITA Y PERLITA
! DEL ACERO BS1
#####
!
Program Fracciondevolumen
Implicit None
!
! TEMPERATURA INFERIOR DEL INTERCRÍTICO
Double precision :: Acp
! TEMPERATURA SUPERIOR DEL INTERCRÍTICO
Double precision :: Ac3
! VARIABLES RELACIONADAS ON LA TEMPERATURA, °C
Double precision T, T1, T2           !Variable Temperatura en intervalo
N
! VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO
Double precision VC
! FRACCIÓN DE VOLUMEN INICIAL DE PERLITA
Double precision, parameter :: V0P=0.128   !BS1
! FRACCIÓN DE VOLUMEN INICIAL DE FERRITA
Double precision, parameter :: V0F=0.872   !BS1
Double precision, parameter :: V0F=1.0     !BS1
! NÚMERO DE INTERVALOS EN QUE DIVIDIMOS EL CALENTAMIENTO
Integer I
! ANCHURA DE CADA INTERVALO DE INTEGRACIÓN
Double Precision H, M, MM
! CONTADORES
Integer K, K1, K2, J, JJ
! CONCENTRACIÓN EN LA INTERCARA
Double precision Cga
! COMPOSICIÓN DEL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO. FRONTERA DE FASE
GAMMA+ALFA/GAMMA
! QUE ES LA COMPOSICIÓN PROMEDIO DE LA AUSTENITA
Double precision Cp
! CONCENTRACIÓN DE CARBON EN EL CENTRO DEL GRANO AUSTENÍTICO
Double precision Cc
! COEFICIENTE DE DIFUSIÓN
Double precision D
! CONSTANTE DE CRECIMIENTO PARABÓLICO
Double precision ALF2
! VECTOR COMPOSICIÓN
Double precision CARBON, SI, MN, NI, MO, CR, V, CO, CU, AL, WO, P, S, NITRO, NB
! FRACCIÓN DE VOLUMEN TRANSFORMADA A CADA T
Double precision, External :: FV
Double precision :: FVTT
Double precision :: FVT, FVText
! TAMAÑO DE GRANO EN AC3
Double precision, External :: TGAAUST
! TAMAÑO DE GRANO INICIAL
Double precision :: TGA
! FUNCIONES DEL MÉTODO DEL TRAPECIO
Double precision :: Trape1, Trape3, Trape5
! CONSTANTE UNIVERSAL DE LOS GASES IDEALES
Double precision, Parameter::R=8.314d+00
!
!-----
```

!CREAMOS VARIOS ARCHIVOS EN LOS QUE INTRODUCIREMOS LOS RESULTADOS

```

!-----
Open (2,file='Temperatura.txt')           !Temperatura
Open (5,file='Difusividad.txt')
Open (10,file='Const-Crec-Parab.txt')
Open (13,file='Cp.txt')
Open (14,file='Cc.txt')
Open (15,file='Cga.txt')
Open (17,file='Fracción de volumen.txt')
Open (18,file='TGA - AC3.txt')
Open (19,file='Fracción extendida.txt')
!-----

```

!COMPOSICIÓN DEL ACERO

```

Open (UNIT=8,file='FAinputBS1.txt')       !Datos iniciales
!
Read (8,*) CARBON      !Carbono
Read (8,*) MN          !Manganeso
Read (8,*) SI          !Silicio
Read (8,*) P           !Fósforo
Read (8,*) S           !Azufre
Read (8,*) CU          !Cobre
Read (8,*) CR          !Cromo
Read (8,*) NI          !Níquel
Read (8,*) NITRO       !Nitrógeno
Read (8,*) NB          !Niobio
Read (8,*) AL          !Aluminio
Read (8,*) MO          !Molibdeno
Read (8,*) WO          !Wolframio
Read (8,*) V           !Vanadio
Read (8,*) CO          !Cobalto
!
Read (8,*) VC          !Velocidad de calentamiento
!
!

```

!TEMPERATURA INFERIOR DEL INTERCRÍTICO

```

If (Vc==5.0d-2) then
  Acp=1027.0      !Vc=0.05°C/s - Acero BS1 - 754°C
  Ac3=1163.0      !Vc=0.05°C/s - Acero BS1 - 890°C
!
Else if (Vc==0.5) then
  !Acp=1028.0      !Vc=0.5°C/s - Acero BS1 - 755°C
  !Ac3=1164.0      !Vc=0.5°C/s - Acero BS1 - 891°C
!
Else if (Vc==5.0) then
  Acp=1035.1d+00  !Vc=5.0°C/s - Acero BS1 - 762°C
  Ac3=1167.0d+00  !Vc=5.0°C/s - Acero BS1 - 898°C
!
Else if (Vc==10.0) then
  Acp=1041.1      !Vc=10.0°C/s - Acero BS1 - 768°C
  Ac3=1177.0      !Vc=10.0°C/s - Acero BS1 - 904°C
End if

```

```

!#####
I=400      !Número de intervalos en que subdividimos el calentamiento
H=(AC3-ACP)/I      !Anchura de cada intervalo
!#####
!

```

!BUCLE PRINCIPAL EN EL QUE VAMOS A REALIZAR TODOS LOS CÁLCULOS.

!UTILIZAMOS EL MÉTODO DEL TRAPECIO.

!

Print*, 'Procesando datos...'

!

Do K=1, I !BUCLE 1.1

!

T=ACP+H*K !Temperatura superior de cada uno de los intervalos N
!Partimos de la temperatura de disolución total de perlita

Trape1=0.0

Trape3=0.0

J=100

M=(T-ACP)/J !=H/J=cte para cualquier I del bucle

!

Do K1=1, J-1 !BUCLE 2.1-INTRODUCIDO PARA CALCULAR EL TGA EN AC3.

!

T1 = ACP+K1*M

!

JJ=50

MM=(T1-ACP)/JJ !=H/J=cte para cualquier I del bucle

!

Trape5=0.0

!

Do K2=1, JJ-1 !BUCLE 3.1-INTRODUCIDO PARA PODER CALCULAR FVTT QUE

NOS DARÁ

!FINALMENTE EL VALOR DEL TGA EN AC3.

!

T2 = ACP+K2*MM

!

CALL DIFF (T2, D)

!

CALL ALFA2 (Vc, T2, D, Cga, Cp, Cc, ALF2)

Trape5 = Trape5 + FV (ALF2, VC)

!

End Do !FIN BUCLE 3.1

CALL DIFF (T1, D)

CALL ALFA2 (Vc, T1, D, Cga, Cp, Cc, ALF2)

Trape5=(MM/2) * (FV (ALF2, VC) + 2*Trape5)

FVTT = VOF * (1.0-Dexp(-(((2.0/3.0)*Trape5)**(3.0/2.0)))) !FV cada M grados

AVRAMI

Trape3 = Trape3 + TGAAUST (T1, ACP, ALF2, VC, FVTT) !TGA cada M grados

!

Trape1 = Trape1 + FV (ALF2, VC)

End Do !FIN BUCLE 2.1

!

CALL DIFF (T, D)

CALL ALFA2 (Vc, T, D, Cga, Cp, Cc, ALF2)

!

Trape1=(M/2)*(FV (ALF2, VC) + 2*Trape1)

FVText=((2.0/3.0)*Trape1)**(3.0/2.0)

FVT = VOF * (1.0-Dexp(-(((2.0/3.0)*Trape1)**(3.0/2.0)))) !FV cada H=M/100 grados

AVRAMI

!*****

!

Trape3=(M/2)*(TGAAUST (T, ACP, ALF2, VC, FVT) + 2*Trape3)

!FV cada H=M/100 grados

TGA=Trape3

```

!ALMACENAMOS LOS RESULTADOS EN LOS ARCHIVOS ABIERTOS AL PRINCIPIO
DEL !PROGRAMA*
!
Write (2,666) T
Write (5,666) D
Write (10,666) ALF2
Write (13,666) Cp
Write (14,666) Cc
Write (15,666) Cga
Write (17,666) FVT
Write (18,666) TGA
Write (19,666) FVText
!*****

End do                                !FIN BUCLE 1.1
Print*, 'Fin del calculo'
!
!Cerramos los archivos que hemos abierto al principio del programa
!
Close (2)
Close (5)
Close (10)
Close (13)
Close (14)
Close (15)
Close (17)
Close (18)
Close (19)
!
!****MANDATOS DE FORMATO DEL PROGRAMA*****
!
666 Format (6(x,e10.5))
!*****
!
End program Fracciondevolumen
!
!#####FIN DEL PROGRAMA PRINCIPAL#####
!
!SUBROUTINA PARA CALCULAR LA DIFUSIÓN
!
Subroutine DIFF (T, D)
!
Double Precision, Intent (in) :: T           !Temperatura
Double precision, Intent (out) :: D
!
D=1.74740D-05*EXP(-146540/(8.31*T))           !metros**2    !Acero BS1 - Bhadeshia
!
End subroutine DIFF
!#####
!
!SUBROUTINA PARA CALCULAR LA CONSTANTE DE CRECIMIENTO PARABÓLICO
!QUE CONTROLA LA DISOLUCIÓN DE LA FERRITA A PARTIR DE AUSTENITA RICA
!
Subroutine ALFA2 (Vc, T, D, Cga, Cp, Cc, ALF2)
!
Double precision, Intent (in) :: T           !Temperatura
Double precision, Intent (in) :: D           !Difusividad
Double precision, Intent (in) :: Vc          !velocidad de calentamiento
!
Double precision, Intent (out) :: Cp          !Concentración promedio (diagrama-equilibrio)

```

```

Double precision, Intent (out) :: Cga      !Concentración gamma/alfa
Double precision, Intent (out) :: Cc      !Concentración teta/gama
Double precision, parameter :: Ceut=0.8d+00!Concentración eutectoide
!
Double precision, parameter :: Cn=0.10d+00 !Concentración nominal - ACERO Bs1
Double precision, parameter :: Cmax=0.8d+00      !Concentración máxima en austenita
enriquecida
!
Double precision, Intent (out) :: ALF2      ! para el primer modelo
Double precision, parameter :: Ca=0.025d+00    !Const. Crec. Parabólico
!
Double precision, parameter :: A=0.1
Double precision, parameter :: N=0.25          !1.0/4.0
!
!-----
!TEMPERATURA PROMEDIO DE LA AUSTENITA. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO Fe-C (SHIFLET)
!-----
!
If (Vc==5.0d-2) then
!
!Vc=0.05°C/s - Acero BS1 - 1027°C
Cp=-6.6499764144029d-14*(T**6.0)+4.4482312953424d-10*(T**5.0)-1.2379628614693d-
06*(T**4.0)&
&+1.8349723423694d-03*(T**3.0)-1.5279527733610*(T**2.0)+6.7771882621336d+02*T-
1.2509795325899d+05&
&+0.022
!
Else If (Vc==0.5) then
!
!Vc=0.5°C/s - Acero BS1 - 1028°C
Cp=-6.649976414402920d-14*(T**6.0)+4.452221281191020d-10*(T**5.0)-1.240187974613390d-
06*(T**4.0)&
&+1.839928643376580d-03*(T**3.0)-1.533465122614520*(T**2.0)+6.807802416311870d+02*T-
&1.257772018741880d+05+0.0366
!
Else If (Vc==5.0) then
!
!Vc=5.0°C/s - Acero BS1 - 1035°C
Cp=-6.649976414402920d-14*T**6.0+4.480151182131510d-10*T**5.0-1.255819626424200d-
06*T**4.0&
&+1.874872521696910d-03*T**3.0-1.572469768896850d+00*T**2.0+7.025209297478650d+2*T-
1.306184374373210d+05&
&-0.01025
!
Else If (Vc==10.0) then
!
!Vc=10.0°C/s - Acero BS1 - 1041°C
Cp=-6.6499764144d-14*(T**6.0)+4.5040910972d-10*(T**5.0)-1.2692959898d-06*(T**4.0)&
&+1.9051737655d-03*(T**3.0)-1.6064897003d+00*(T**2.0)+7.2159414114d+02*T-
1.3489057853d+05&
&-0.00136
End if
!
!-----
!CONCENTRACIÓN EN EL CENTRO DEL GRANO
!-----
Cc=Cp+(Ceut-Cp)*(1-exp(-A*(Vc**N)))
!-----
!CONCENTRACIÓN EN LA INTERCARA
!-----

```

```

Cga=2*Cp-Cc
!
If (Cga<Cn) then
Cga=Cn
Cc=2*Cp-Cga
End if
!
ALF2=(D*((Cc-Cga)/(Cga-Ca))*(((2.0*Ceut)-Cc-Cga)/((Ceut-Ca))))**0.5
!
End Subroutine ALFA2
!
#####
!FUNCIÓN QUE EXPRESA EL RITMO DE TRANSFORMACIÓN
!-----
Double precision function FV (ALF2, VC)
!
Double precision, Intent (in) :: VC
Double precision, Intent (in) :: ALF2 !Const. Parab. aust. enriquecida
Double Precision, Parameter::PI=3.141592654d+00
Double precision :: N0V
!
If (Vc==5.0d-2) then
N0V=9.805d+13           !ACP= 1027 - 0.05°C/s
!
Else if (Vc==0.5) then
N0V=9.16d+14           !ACP= 1028 - 0.5°C/s
!
Else if (Vc==5.0) then
N0V=9.79d+15           !ACP= 1035 - 5.0°C/s
!
Else if (Vc==10.0) then
N0V=2.0d+16           !ACP= 1043 - 10.0°C/s
!
End if
!
FV=(1.0/VC)*(6.0*(PI**2.0)*(ALF2**6.0)*(N0V**2.0))**(0.333333) !Ritmo de transformación.
Función
!
End function FV
!
#####
!FUNCIÓN PARA CALCULAR EL TAMAÑO DE GRANO EN AC3
!-----
!
Double Precision Function TGAAUST (T, ACP, ALF2, VC, FVT)
!
Double Precision, Intent (in) :: ALF2           !Constante de crecimiento Parabólico
Double Precision, Intent (in) :: ACP           !Temperaturas Inicio Ferrita
Double Precision, Intent (in) :: T
!
Double Precision, Intent (in) :: VC           !Velocidad de calentamiento
!
Double Precision, Intent (in) :: FVT !Creo que esto no es necesario porque FRACCION ya
!está definido dentro !del programa como variable de
!dimensión N. Sólo sería necesario !definirla sin más.
Double precision :: Z
Z=T-ACP
!
TGAAUST=(ALF2)*(0.872-FVT)/(2.0*(VC**0.5)*(Z**0.5))
End function TGAAUST

```



```

!Número de Avogadro
Double precision, parameter :: Na=6.023d+23          !atm/mol
!
!      #####Constantes relacionadas con: Acero, Tratamiento térmico#####
!      -----
!
!Velocidad de calentamiento (K/s)
Double precision :: HR
!Elementos aleantes
Double precision :: C, Mn, Nb, Al, Si, S, P, Cu, Cr, Ni, Mo, Nitro
!Pesos atómicos de elementos aleantes
Double precision :: AC, AMn, ANb, AAl, ASi, AS, AP, ACu, ACr, ANi, AMo, ANitro
!Productos de solubilidad
Double precision :: KCNBC, KDNBC, KCNBN, KDNBN, KCALN, KDALN, KCMNS, KDMNS
!
!      #####Variables relacionadas análisis numérico#####
!      -----
!
!Número de subintervalos en que dividimos la integración
Integer :: N
!Contadores
Integer :: I
!Anchura de cada intervalo
Double precision :: H
!Anchura doble
Double precision :: H2
!
!      #####Valores iniciales#####
!      -----
!
!Tamaño de grano austenítico inicial, micras
Double precision, parameter :: D0=10.0d-06          !metros - 10 micras
!Tamaño de grano inicial partículas
Double precision, parameter:: r0=10.0d-09           !metros - 10 nanómetros
!
!      #####Valores de entrada. Input#####
!      -----
!      #####composición #####
!      #####Peso atómico #####
!      #####Producto de solubilidad#####
!      #####Velocidad calentamiento#####
!      -----
!
Open (UNIT = 100, FILE = 'inputpinza.txt')
Read (100,*) C, Mn, Nb, Al, Si, S, P, Cu, Cr, Ni, Mo, Nitro          !% peso
Read (100,*) AC, AMn, ANb, AAl, ASi, AS, AP, ACu, ACr, ANi, AMo, ANitro !Pesos atómicos
Read (100,*) KCNBC, KDNBC, KCNBN, KDNBN, KCALN, KDALN, KCMNS, KDMNS !Constantes
solubilidad
Read (100,*) HR          !Velocidad de
calentamiento, °C/s
Close (100)
!
!      #####Subintervalos de integración#####
!      -----
!
N=500
H=(ACF-AC3)/N
H2=2*H
!
!      #####Asociamos dimensión a vectores#####

```

```

!
!
Allocate (Temperatura (N))
Allocate (Diametro (N))
Allocate (Dparcial (N))
Allocate (Vintercara (N))
Allocate (V (N))
!
!      #####Valores de salida. Output#####
!      -----
!
Open (Unit=11, File='Temperatura intervalo (H2).txt')
Open (Unit=12, File='Diámetro.txt')
Open (Unit=13, File='Velocidad Intercara.txt')
!
Write (11, 111)
Write (11, 140)
Write (12, 112)
Write (12, 140)
Write (13, 113)
Write (13, 140)
!
!      #####Bucle para introducir los datos de salida#####
!      -----
!
!      #####Llamamos a las subrutina#####
!      -----
!
Call velocidad (Dparcial,V,r0,D0,AC3,N,H,beta,betanbc,&
&HR,R,Na,Delta,b, P, Nb, C, Nitro, Mn, S,&
&AC,ANb,ANitro,AMn,AS,KCNBC,KDNBC,KCNBN,KDNBN,KCMNS,KDMNS)
!
T=AC3+H2
!
Do I=2, N, 2
!
!      #####Introducimos resultados en los archivos de salida#####
!      -----
!
Temperatura (I)      = T
Diametro (I) = Dparcial (I)
Vintercara (I) = V(I)
!
Write (11,141) Temperatura (I)
Write (12,141) Diametro (I)
Write (13,141) Vintercara (I)
!
T=T+H2
!
End do
!
!      #####Cerramos los archivos de salida#####
!      -----
!
Close (11); Close (12); Close (13)
!
!      #####Formatos de archivos de salida#####
!      -----
!
111 Format (' Temperatura')

```

```

112 Format (' Diámetro')
113 Format (' Velocidad Intercara')
140 Format ('-----')
141 Format (E14.5)

End Program GRANO

!
!
!      -----
!      SUBROUTINE "SSNbSubr"
!      -----
!
Subroutine SSNbSubr (SSNb,NbCN,X,FvNbCN,N,H,AC3,AC,ANb,ANitro,&
&KCNBC,KDNBC,KCNBN,KDNBN,Nb,C,Nitro)

Implicit none

!
!
!      #####Variables llamadas desde el exterior#####
!      -----
!
!Masas atómicas (carbono, nitrógeno y microaleante)
Double precision, Intent (in) :: AC, ANb, ANitro
!Constantes Producto de solubilidad
Double precision, Intent (in) :: KCNBC, KDNBC, KCNBN, KDNBN
!Concentración nominal del acero
Double precision, Intent (in) :: Nb, C, Nitro    !% en peso
!Variables varias
Double precision, Intent (in) :: H, AC3          !K
!Número de iteraciones
Integer, Intent (in) :: N

!
!      #####Variables de salida#####
!      -----
!
!Niobio en solución sólida
Double precision, dimension (N) :: SSNb          !% en peso
Intent (out) :: SSNb
!Niobio como carbonitruro
Double precision, dimension (N) :: NbCN          !% en peso
Intent (out) :: NbCN
!Fracción de carburo que forma parte del carbonitruro
Double precision, dimension (N) :: X              !Entre 0 y 1
Intent (out) :: X
!Fracción de volumen de carbonitruro de niobio
Double precision, dimension (N) :: FvNbCN
Intent (out) :: FvNbCN

!
!Temperatura de cada iteración
Double precision, dimension (N) :: Tempt

!
!      #####Variables internas de la función#####
!      -----
!
!Variable relativa a la fracción de microaleante en solución sólida
Double precision :: SSNb1
!Carbono en solución sólida y precipitado
Double precision, dimension (N) :: SSC
!Nitrógeno en solución sólida y precipitado
Double precision, dimension (N) :: SSN

```



```

!Constantes de equilibrio ( k1=10**[Cc-(Dc/T)]; k2=10**[Cn-(Dn/T)] )
Double precision :: k1, k2
!Función que define la ecuación de cuarto grado en SSNb y su derivada
Double precision :: F, dF                                !Método de Newton
!Temperatura
Double precision :: T
!Entero
Integer :: I
!
!      #####Densidades#####
!      -----
!
!Densidad del acero, Ref. 83
Double precision, parameter :: Densteel=7.8              !Kg/m3
!Densidad del NbCN, Ref. 83
Double precision, parameter :: DenNbCN=6.5                !Kg/m3
!
!      #####Abrimos los archivos de salida#####
!      -----
!
Open (Unit=6, File='Fracción de volumen de NbCN.txt')
Open (Unit=7, File='Niobio en solución sólida.txt')
Open (Unit=8, File='Niobio formando NbCN.txt')
Open (Unit=9, File='Fracción carbonitruro que es carburo.txt')
Open (Unit=19, File='Temperatura intervalo (H).txt')
Open (Unit=20, File='Carbono en solución sólida.txt')
Open (Unit=21, File='Nitrógeno en solución sólida.txt')
!
Write (6, 106)
Write (6, 140)
Write (7, 107)
Write (7, 140)
Write (8, 108)
Write (8, 140)
Write (9, 109)
Write (9, 140)
Write (19, 119)
Write (19, 140)
Write (20, 120)
Write (20, 140)
Write (21, 121)
Write (21, 140)
!
!Comienza el bucle.
T=AC3+H
!
Do I=1, N
!
!      Tempt (I) = T
!
!      #####Producto de solubilidad#####
!      -----
!
!Carburo de Niobio (NbC)
K1=10**((KCNBC)-(KDNBC/T))
!Nitruro de Niobio (NbN)
K2=10**((KCNBN)-(KDNNB/T))
!
!      #####Método de Newton - Resultados#####
!      -----

```

```

SSNb1=0.01  !IMP: Este valor debe estar entre 0 y Nb
!
51  F=(-(AC*ANitro)*SSNb1**4.0+(2.0*Nb*AC*ANitro-C*ANitro*ANb-
Nitro*AC*ANb)*(SSNb1**3.0)+&
    &(AC*ANb*K2+Nitro*Nb*AC*ANb-
Nb*Nb*AC*ANitro+ANb*ANitro*K1+C*Nb*ANitro*ANb)*(SSNb1**2.0)+&
    &(Nitro*K1*ANb*ANb-Nb*K2*ANb*AC-Nb*K1*ANb*ANitro+C*K2*ANb*ANb)*SSNb1-
(K1*K2*ANb*ANb)
!
    If (Dabs(F).lt.1.0d-08) Goto 52
!
    dF=-4.0*(AC*ANitro)*(SSNb1**3.0)+3.0*(2.0*Nb*AC*ANitro-C*ANitro*ANb-
Nitro*AC*ANb)*(SSNb1**2.0)+&
    &2.0*(AC*ANb*K2+Nitro*Nb*AC*ANb-
Nb*Nb*AC*ANitro+ANb*ANitro*K1+C*Nb*ANitro*ANb)*SSNb1+&
    &(Nitro*K1*ANb*ANb-Nb*K2*ANb*AC-Nb*K1*ANb*ANitro+C*K2*ANb*ANb)
!
    !Niobio en solución sólida
    SSNb1=SSNb1-(F/dF)
    !
    Goto 51
!
    52 SSNb(I)=SSNb1
    !
    If (SSNb(I)>=Nb) Then
        SSNb(I)=Nb
    End if
!
    !Niobio formando parte del carbonitruro
    NbCN (I) = Nb - SSNb (I)
    !Fracción de carburo en carbonitruro
    X (I) = (C)/((K1/SSNb(I))+(AC*NbCN(I)/ANb))  !Da malos resultados, razón????
    !
    If (SSNb(I)==Nb) Then
        X (I) = 0.0
    End if
    !
    !Carbono y nitrógeno en solución sólida
    SSC (I) = X(I)*K1/SSNb(I)
    SSN (I) = (1-X(I))*K2/SSNb(I)
!
    !Fracción de volumen
    FvNbCN (I) =(Densteel/DenNbCN)*NbCN(I)*(ANb+X(I)*AC+(1-X(I))*ANitro)/(100*ANb)
!
    Write (6,141) FvNbCN (I)
    Write (7,141) SSNb (I)
    Write (8,141) NbCN (I)
    Write (9,141) X (I)
    Write (19,141) Tempt (I)
    Write (20,141) SSC (I)
    Write (21,141) SSN (I)
    !
    T=T+H
!
End Do
!
Close (6); Close (7); Close (8); Close (9)
!
106 Format (' Fracción de volumen de NbCN')
107 Format (' Niobio en solución sólida')

```

```

108 Format (' Niobio formando NbCN')
109 Format (' Fracción carbonitruro que es carburo')
119 Format (' Temperatura de cada paso')
120 Format (' Carbono en solución sólida')
121 Format (' Nitrógeno en solución sólida')
!
140 Format ('-----')
141 Format (E14.5)
!
End Subroutine SSNbSubr
!
!
!           -----
!           SUBROUTINE "SSMnSubr"
!           -----
!
Subroutine SSMnSubr (SSS,SSMn,MnS,FvMnS,MnP,N,H,AC3,AMn,AS,KCMNS,KDMNS,Mn,S)
Implicit none
!
!       #####Variables llamadas desde el exterior#####
!       -----
!
!Masas atómicas (carbono, nitrógeno y microaleante)
Double precision, Intent (in) :: AMN, AS
!Constantes Producto de solubilidad
Double precision, Intent (in) :: KCMNS, KDMNS
!Concentración nominal del acero
Double precision, Intent (in) :: Mn, S !% en peso
!Densidades: austenita, sulfuro de manganeso
!Double precision, Intent (in) :: Densteel, DenMnS
!Temperatura
Double precision, Intent (in) :: H,AC3      !K
!Número de iteraciones
Integer, Intent (in) :: N
!
!       #####Variables de salida#####
!       -----
!
!Manganeso en solución sólida
Double precision, dimension (N) :: SSMn      !% en peso
Intent (out) :: SSMn
!Azufre en solución sólida
Double precision, dimension (N) :: SSS      !% en peso
Intent (out) :: SSS
!Cantidad de sulfuro de manganeso precipitado. Cinética controlada por el Azufre (S)
Double precision, dimension (N) :: MnS      !% en peso
Intent (out) :: MnS
!Cantidad de Manganeso precipitado formando MnS
Double precision, dimension (N) :: MnP
Intent (out) :: MnP
!Fracción de volumen de sulfuro de manganeso precipitado
Double precision, dimension (N) :: FvMnS
Intent (out) :: FvMnS
!
!       #####Variables internas de la función#####
!       -----
!
!Constantes de equilibrio ( k1=10**[Cc-(Dc/T)])
Double precision k1
!Entero
Integer :: I

```

!Temperatura**Double precision :: T****! #####Densidades####****! -----****!Densidad del acero, Ref. 83****Double precision, parameter :: Densteel=7.8 !Kg/m3****!Densidad del MnS****Double precision, parameter :: DenMnS=4.0 !Kg/m3****!****! #####Abrimos los archivos de salida####****! -----****!****Open (Unit=2, File='Fracción de volumen de MnS.txt')****Open (Unit=3, File='Azufre en solución sólida.txt')****Open (Unit=4, File='Manganeso en solución sólida.txt')****Open (Unit=5, File='Azufre precipitado como MnS.txt')****Open (Unit=17, File='Manganeso precipitado como MnS.txt')****!****Write (2, 102)****Write (2, 140)****Write (3, 103)****Write (3, 140)****Write (4, 104)****Write (4, 140)****Write (5, 105)****Write (5, 140)****Write (17,117)****Write (17,140)****!Comenzamos el bucle****!****T=AC3****!****Do I= 1, N****!****T=T+H****!****! #####Producto de solubilidad####****! -----****!****! Sulfuro de Manganeso (MnS)****K1=10**((KCMnS-(KDMnS/T))****!****! #####Cálculo de las distintas variables####****! -----****!****!Precipitación controlada por el elemento subestequiométrico que en este caso****!es el azufre (S). Azufre precipitado como MnS = MnS precipitado:****MnS (I) = (((AMn*S/AS)+Mn)-((((AMn*S/AS)+Mn)**2)-(4*AMn/AS)*(S*Mn-
K1))**0.5)/(2.0*AMn/AS)****!Azufre en solución sólida****SSS (I) = S - MnS (I)****MnP (I) = AMn*MnS(I)/AS****SSMn (I) = Mn - MnP(I)****FvMnS (I) = (Densteel/DenMnS)*(MnS(I)*(AS+AMn)/(100*AS))****!****Write (2,141) FvMnS (I)****Write (3,141) SSS (I)**

```

        Write (4,141) SSMn (I)
        Write (5,141) MnS (I)
        Write (17,141) MnP (I)
!
End Do
!
Close (2); Close (3); Close (4); Close (5); Close (17)
!
102 Format (' Fracción de volumen de MnS')
103 Format (' Azufre en solución sólida')
104 Format (' Manganese en solución sólida')
105 Format (' Azufre precipitado como MnS')
117 Format (' Manganese precipitado como MnS')
!
140 Format ('-----')
141 Format (E14.5)
!
End Subroutine SSMnSubr
!
!
!           -----
!           Función Radio NbCN
!           -----
!
Double precision Function FV(TT,AC3,SSNb,HR,R,VMNBC,I)
Implicit none
!
!Energía de la intercara precipitado/matriz
Double precision :: Enbc
!Volumen molar de NbC
Double precision, Intent (in):: VMNBC           !m**3/mol
!Coeficiente de difusión
Double precision :: DiffNb
!Constante de los gases ideales
Double precision, Intent (in) :: R
!Velocidad de calentamiento
Double precision, Intent (in) :: HR
!Temperatura crítica
Double precision, Intent (in) :: AC3
!Temperatura
Double precision, Intent (in) :: TT
!Número de interacciones
Integer, Intent (in) :: I
!Niobio en solución sólida
Double precision, dimension (I) :: SSNb
Intent (in) :: SSNb
!Temperatura de disolución de los NbCN
Double precision, parameter :: Ts=1473.0
!Difusión Niobio Volumen, Ref. Zurob
DiffNb=0.83d-04*dexp(-266500/(R*TT))
!Energía de la intercara precipitado/matriz (Ref. Zurob)
Enbc=1.1024d-03*(Ts-0.519*TT)-0.3964           !J/m**2
FV=((8*Enbc*VMNBC*0.83d-04)/(9*R))*(SSNb(I)/(TT*HR))*dexp(-266500/(R*TT))   !Teoría de L-
S!(3.83538d-11)
End function FV
!
!
!           -----
!           SUBROUTINE "RadioNbCN"
!           -----
!
Subroutine RadioNbCN (RNbCN,r0,N,H,AC3,R,HR,AC,ANb,ANitro,&

```

&KCNBC,KDNBC,KCNBN,KDNBN,Nb,C,Nitro)
 Implicit none

```

!      #####Variables llamadas#####
!      -----
!
!Temperatura, Ancho iteración
Double precision, Intent (in) :: AC3,H          !K
!Número de iteraciones
Integer, Intent (in) :: N
!Radio inicial de los precipitados
Double precision, Intent (in) :: r0
!Volumen molar de NbC
Double precision, parameter :: VMNBC=7.20d-06    !m**3/mol
!Constante de los gases ideales
Double precision, Intent (in) :: R
!Velocidad de calentamiento
Double precision, Intent (in) :: HR
!Masa atómica: carbono, niobio, nitrógeno
Double precision, Intent (in) :: AC, ANb, ANitro
!Constantes relacionadas con el producto de solubilidad
Double precision, Intent (in) :: KCNBC,KDNBC,KCNBN,KDNBN
!Composición: Niobio, Carbono, nitrógeno
Double precision, Intent (in) :: Nb,C, Nitro
!
!      #####Variables internas#####
!      -----
!
Double precision :: T
Integer :: I
!
!      #####Variables que devuelve la subrutina "SSNbSubr"#####
!      -----
!
!Microaleante en solución sólida
Double precision, dimension (N) :: SSNb          !% en peso
!Fracción de carbonitruro que es carburo
Double precision, dimension (N) :: X
!Niobio formando Carbonitruro
Double precision, dimension (N) :: NbCN
!Fracción de volumen precipitado
Double precision, dimension (N) :: FvNbCN
!Temperatura de disolución total de carbonitruros
!
!      #####Variables de salida#####
!      -----
!
!Radio de los precipitados
Double precision, dimension (N) :: RNbCN
Intent (out) :: RNbCN
!
!      #####Variables Trapecio#####
!      -----
!
Double precision :: Trape1, Trape2, M, TT
Double precision, External :: FV
Integer :: J, I1
!
!      #####Llamamos a las subrutinas necesarias#####
!      -----

```

```

Call SSNbSubr (SSNb,NbCN,X,FvNbCN,N,H,AC3,AC,ANb,ANitro,&
&KCNBC,KDNBC,KCNBN,KDNBN,Nb,C,Nitro)
!
Open (Unit=1, File='Radio de NbCN.txt')
!
Write (1, 101)
Write (1, 140)
!
!Iniciamos bucle
!
T=AC3
!
Do I=1, N
!
    T=T+H
    !
    !      #####Cálculo de las variables#####
    !
    Trape1=0.0
    Trape2=0.0
    J=100.0
    M=(T-AC3)/J
!
    Do I1=1, J-1
!
        TT=AC3+I1*M
        Trape1=Trape1+FV(TT,AC3,SSNb,HR,R,VMNBC,I)
    End do
!
    Trape2=(M/2)*(FV(T,AC3,SSNb,HR,R,VMNBC,I)+2*Trape1)
    RNbCN (I) = ((r0**3.0)+Trape2)**(1.0/3.0)      !Teoría de L-S; en metros
    !
    Write (1,141) RNbCN (I)
!
End do
Close (1)
!
101 Format (' Radio de NbCN')
140 Format ('-----')
141 Format (E14.5)
!
End Subroutine RadioNbCN
!
!
!      -----
!      SUBROUTINE "Movilidad"
!      -----
!
Subroutine Movilidad (Mint,Mext,Mtotal,Delta,R,Na,b,N,H,AC3,&
&P,Nb,C,Nitro,Mn,S,AC,ANb,ANitro,AMn,AS,&
&KCNBC,KDNBC,KCNBN,KDNBN,KCMNS,KDMNS)
Implicit none
!
!
!      #####Variables llamadas#####
!      -----
!
!Número de iteraciones
Integer, Intent (in) :: N
!Temperatura, Anchura iteración
Double precision, Intent (in) :: H, AC3

```

```

!Anchura de la frontera
Double precision, Intent (in) :: Delta
!Constante de los gases ideales, J/K mol
Double precision, Intent (in) :: R
!Vector de burguers, m
Double precision, Intent (in) :: b
!Temperatura, K
Double precision :: T
!Coeficiente de difusión del hierro en frontera de grano, m**2/s
Double precision :: DiffFeb
!Volumen molar de la austenita, m**3/mol
Double precision, dimension (N) :: VAUST
!Número de átomos por unidad de volumen de austenita, atm./m**3
Double precision, dimension (N) :: Nv
!Número de Avogadro
Double precision, Intent (in) :: Na
!Coeficiente de difusión: Niobio, Manganeso, Silicio, Fósforo, Hierro
Double precision :: DiffNb, DiffMn, DiffP      !, DiffFe
!Composición nominal del acero: Niobio, carbono, Nitrógeno, fósforo, Mn y azufre
Double precision, Intent (in) :: Nb, C, Nitro, P, Mn, S
!Masas atómicas: carbono, niobio, nitrógeno, manganeso, azufre
Double precision, Intent (in) :: AC, ANb, AMn, AS, ANitro
!Constantes relacionadas con el producto de solubilidad
Double precision, Intent (in) :: KCNBC, KDNBC, KCNBN, KDNBN, KCMNS, KDMNS
!
!      #####Variables de salida#####
!      -----
!
!Movilidad intrínseca
Double precision, dimension (N) :: Mint
Intent (out) :: Mint
!Movilidad extrínseca
Double precision, dimension (N) :: Mext
Intent (out) :: Mext
!Movilidad total
Double precision, dimension (N) :: Mtotal
Intent (out) :: Mtotal
!
!      #####Variables internas de la función#####
!      -----
!
!Coeficiente asociado a la interacción soluto-frontera: Nb, Mn, P
Double precision, dimension (N) :: Cnb, Cmn, Cp
!Coeficiente suma de todos
Double precision, dimension (N) :: Ct
!Contador
Integer :: I
!
!      #####Variables que devuelve las subrutinas "SSNbSubr y SSMnSubr"#####
!      -----
!
Double precision, dimension (N) :: SSS, SSMn, FvMnS, MnS, MnP
Double precision, dimension (N) :: SSNb, NbCN, FvNbCN, X
!
!      ***Energías de segregación***
!      -----
!
!Energía de segregación Niobio
Double precision, parameter :: E0NB=10000                                !J/mol, Ref. 323
Double precision, parameter :: E0NB2=1.66044d-20                        !J/mol, Ref. 323

```



```

Double precision, parameter :: E0NB=4000                                !J/mol, Ref. 323
Double precision, parameter :: E0NB2=6.64176007d-21                    !J/mol, Ref. 323
Double precision, parameter :: E0NB=25000                             !J/mol, Ref. 323
Double precision, parameter :: E0NB2=4.15075544d-20                    !J/mol, Ref. 323
!
!          #####Llamamos a las subrutinas necesarias#####
!          -----
!
Call SSNbSubr (SSNb,NbCN,X,FvNbCN,N,H,AC3,AC,ANb,ANitro,&
&KCNBC,KDNBC,KCNBN,KDNBN,Nb,C,Nitro)
!
Call SSMnSubr (SSS,SSMn,MnS,FvMnS,MnP,N,H,AC3,AMn,AS,KCMNS,KDMNS,Mn,S)
!
!          #####Abrimos los archivos de salida#####
!          -----
!
Open (Unit=14, File='Movilidad intrínseca.txt')
Open (Unit=15, File='Movilidad extrínseca.txt')
Open (Unit=16, File='Movilidad total.txt')
Open (Unit=18, File='Volumen molar Austenita.txt')
Open (Unit=22, File='Átomos por unidad de volumen.txt')
!
Write (14, 114)
Write (14, 140)
Write (15, 115)
Write (15, 140)
Write (16, 116)
Write (16, 140)
Write (18, 118)
Write (18, 140)
Write (22, 122)
Write (22, 140)
!
!Iniciamos el bucle
!
T=AC3
!
Do I=1, N
!
T=T+H
!
!Volumen molar del hierro como austenita, Ref. Z.K. Liu1
VAUST (I) =6.688726d-06*dexp(7.3097d-05*T)  !m**3/mol
Nv(I) = Na/VAUST (I)                        !atm./m**3
!
!Difusión Hierro frontera Ref. 72
DiffFeb=2.0d-04*dexp(-171544.0/(R*T))
!
!-----
!#####DIFUSIÓN DEL NIOBIO EN FRONTERA DE GRANO###
!
!DiffNb=0.83d-04*dexp(-266500/(R*T))      !Zurob
DiffNb=0.83d-03*dexp(-266500/(R*T))      !Zurob Pruebas
!-----
!Difusión Fósforo Volumen, Ref.
DiffP=0.51d-04*dexp(-230120/(R*T))
!
!          #####Movilidad intrínseca#####
!          -----
!

```

!Zurob (Pero quitándole el factor 10)

Mint(I)=(Delta*DiffFeb*VAUST(I))/(1*(b2)*R*T)**

!

! #####Soluto en solución sólida - Cahn#####

! #####Aproximación concentraciones elevadas#####

! #####ó velocidades bajas #####

!

!

!Influencia del Niobio

Cnb(I)=(SSNb(I)*Delta*Nv(I)*((R*T/Na)2)*((dSinh(E0NB/(R*T)))-(E0NB/(R*T)))/(E0NB2*DiffNb)**

!Influencia total

Ct(I)=Cnb(I)

!Movilidad tota extrínseca

Mext(I)=1/Ct(I)

!

! #####Movilidad global de la frontera de grano#####

!

!

Mtotal(I)=1/((1/Mint(I))+Ct(I))

!

Write (14,141) Mint (I)

Write (15,141) Mext (I)

Write (16,141) Mtotal (I)

Write (18,141) VAUST (I)

Write (22,141) Nv (I)

!

End do

!

Close (14); Close (15); Close (16); Close (18)

!

114 Format (' Movilidad intrínseca')

115 Format (' Movilidad extrínseca')

116 Format (' Movilidad total')

118 Format (' Volumen Molar Austenita')

122 Format (' Átomos por unidad de volumen de austenita')

140 Format ('-----')

141 Format (E14.5)

!

End Subroutine Movilidad

!

! **SUBROUTINE "Velocidad"**

!

Subroutine velocidad (Dparcial,V,r0,D0,AC3,N,H,beta,betanbc,&

&HR,R,Na,Delta,b, P, Nb, C, Nitro, Mn, S,&

&AC,ANb,ANitro,AMn,AS,KCNBC,KDNBC,KCNBN,KDNBN,KCMNS,KDMNS)

Implicit none

!

! #####Variables llamadas#####

!

!

!Diámetro

Double precision :: D

!Tamaño de grano inicial

Double precision, Intent (in) :: D0

!Tamaño inicial precipitados

Double precision, Intent (in) :: r0

```

!Punto crítico AC1
Double precision, Intent (in) :: AC3
!Número de intervalos de integración
Integer, intent (in) :: N
!Un intervalo I + su mitad (necesario definir para emplear R-K)
Integer :: O
!Doble de un intervalo I
Integer :: O2
!Anchura de cada intervalo de integración
Double precision, Intent (in) :: H
!Doble de la anchura intervalo (necesario definir para emplear R-K)
Double precision :: H2
!Energía de la frontera de grano
Double precision :: Eg
!Factor de forma de los granos austeníticos
Double precision, Intent (in) :: beta
!Factor de forma de los precipitados
Double precision, Intent (in) :: betanbc
!Temperatura
Double precision :: T
!Velocidad de calentamiento
Double precision, Intent (in) :: HR
!Constante de los gases ideales
Double precision, Intent (in) :: R
!Número de Avogadro
Double precision, Intent (in) :: Na
!Anchura de la frontera de grano
Double precision, Intent (in) :: Delta
!Vector de Burguers
Double precision, Intent (in) :: b
!Composición nominal del acero: fósforo, Silicio, niobio, carbono, nitrógeno
Double precision, Intent (in) :: P, Nb,C,Nitro, Mn, S
!Masas atómicas: Carbono, Niobio, Nitrógeno, Manganeso, Azufre
Double precision, Intent (in) :: AC,ANb,ANitro,AMn,AS
!Constantes relacionadas con el producto de solubilidad
Double precision, Intent (in) :: KCNBC,KDNBC,KCNBN,KDNBN,KCMNS,KDMNS
!
!          #####Variables Vector#####
!          -----
!
!Vector diámetro
Double precision, dimension (N) :: Dparcial
Intent (out) :: Dparcial
!Vector velocidad de la intercara
Double precision, dimension (N) :: V
Intent (out) :: V
!
!          #####Variables Internas#####
!          -----
!
!Exponente de la fracción de volumen
Double precision, parameter :: m=1.0

!Variables de bucle de R-K
Double precision :: K1, K2, K3, K4
Double precision :: P1, P2, P3, P4
Double precision :: F1, F2, F3, F4
Double precision :: G1, G2, G3, G4
Integer :: I
Double precision :: D1, D2, D3

```

```

Double precision, parameter :: BB=1.0
! #####Variables que devuelve la subrutina "Mtotal"#####
! -----
!
Double precision, dimension (N) :: Mtotal, Mint, Mext
! #####Variables que devuelve la subrutina "RadioNbCN"#####
! -----
!
Double precision, dimension (N) :: RNbCN
! #####Variables que devuelve la subrutina "FvNbCN"#####
! -----
!
Double precision, dimension (N) :: SSNb,NbCN,FvNbCN,X
! #####Llamamos a las subrutinas#####
! -----
!
Call SSNbSubr (SSNb,NbCN,X,FvNbCN,N,H,AC3,AC,ANb,ANitro,&
&KCNBC,KDNBC,KCNBN,KDNBN,Nb,C,Nitro)
!
Call RadioNbCN (RNbCN,r0,N,H,AC3,R,HR,AC,ANb,ANitro,&
&KCNBC,KDNBC,KCNBN,KDNBN,Nb,C,Nitro)
!
Call Movilidad (Mint,Mext,Mtotal,Delta,R,Na,b,N,H,AC3,&
&P,Nb,C,Nitro,Mn,S,AC,ANb,ANitro,AMn,AS,&
&KCNBC,KDNBC,KCNBN,KDNBN,KCMNS,KDMNS)
!
H2=H*2
D=D0
T=AC3+H2
!
Do I=2, N, 2
!
    O=I+1
    O2=I+2
!
!CALCULAMOS EL PRIMER TÉRMINO DE R-K
!
    Eg=1.3115-0.0005*T           !J/m**2
    F1=Eg*beta/D
    P1=BB*Eg*betanbc*FvNbCN(I)**m/RNbCN(I)
    G1=F1-P1
    If (G1<0) Then !Si pinzamiento mayor que crecimiento, Fuerza total=0
        G1=0
    End If
    K1=Mtotal(I)*(1.0/HR)*G1
!
!CALCULAMOS EL SEGUNDO TÉRMINO DE R-K
!
    Eg=1.3115-0.0005*(T+H)
    D1=D+K1*H
    F2=Eg*beta/D1
    P2=BB*Eg*betanbc*FvNbCN(O)**m/RNbCN(O)
    G2=F2-P2
    If (G2<0) Then !Si pinzamiento mayor que crecimiento, Fuerza total=0
        G2=0
    End If

```

```

        K2=Mtotal(O)*(1.0/HR)*G2
!
!CALCULAMOS EL TERCER TÉRMINO DE R-K
!
        Eg=1.3115-0.0005*(T+H)
        D2=D+K2*H
        F3=Eg*beta/D2
        P3=BB*(Eg*betanbc*FvNbCN(O)**m/RNbCN(O)
        G3=F3-P3
        If (G3<0) Then !Si pinzamiento mayor que crecimiento, Fuerza total=0
            G3=0
        End If
        K3=Mtotal(O)*(1.0/HR)*G3
!
!CALCULAMOS EL CUARTO TÉRMINO DE R-K
!
        Eg=1.3115-0.0005*(T+H2)
        D3=D+K3*H2
        F4=(Eg*beta/D3)
        P4=BB*(Eg*betanbc*FvNbCN(O2)**m/RNbCN(O2))
        G4=F4-P4
        If (G4<0) Then !Si pinzamiento mayor que crecimiento, Fuerza total=0
            G4=0
        End If
        K4=Mtotal(O2)*(1.0/HR)*G4
!
!RESULTADO DE LA INTERACIÓ N DE R-K
!
!    DIÁMETRO
!    -----
        D=D+(H2/6)*(K1+2.*K2+2.*K3+K4)

        Dparcial (l) = D
!
!    VELOCIDAD DE LA INTERCARA
!    -----
        Eg=1.3115-0.0005*T
        V(l) = Mtotal(l)*(1/HR)*((Eg*beta/Dparcial(l))-(Eg*betanbc*FvNbCN(l)**m/RNbCN(l)))
!
!    TEMPERATURA DE LA SIGUIENTE INTERACIÓ N
!    -----
        T=T+H2
!
End do
!
Print*, 'Hemos finalizado la subrutina Velocidad'
End Subroutine Velocidad

```